

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Les phénomènes physico-chimiques à l'interface Application au procédé de la flottation

DEUXIÈME THÈSE

Construction d'un adsorbomètre à gaz pour la mesure de la surface spécifique et la détermination du spectre de porosité

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

J. M. CASES

Ingénieur E.N.S.G.

soutenues le 23 novembre 1967
devant la Commission d'Examen

JURY :

M. M. ROUBAULT	Président
M. J. AUBRY	} Examineurs
M. R. GIBERT	
M. P. BLAZY	Rapporteur
M. B. MUTAFTSCHIEV	Invité

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555020_0019

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Les phénomènes physico-chimiques à l'interface Application au procédé de la flottation

DEUXIÈME THÈSE

Construction d'un adsorbomètre à gaz pour la mesure
de la surface spécifique et la détermination du spectre de porosité

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

J. M. CASES

Ingénieur E.N.S.G.

soutenues le 23 novembre 1967
devant la Commission d'Examen

JURY :

<i>M. M. ROUBAULT</i>	<i>Président</i>
<i>M. J. AUBRY</i>	} <i>Examineurs</i>
<i>M. R. GIBERT</i>	
<i>M. P. BLAZY</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. B. MUTAFTSCHIEV</i>	<i>Invité</i>

1968

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

ANNEE SCOLAIRE 1967-1968

Doyen :

M. AUBRY

Assesseur :

M. GAY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires :

MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT -
DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE -
GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires :

MM. LIENHART - PIERRET

Professeurs

MM. DELSARTE Analyse supérieure
ROUBAULT Géologie
CAPELLE Mécanique rationnelle
VEILLET Biologie animale
BARRIOL Chimie théorique
BIZETTE Physique
GUILLIEN Electronique
GIBERT Chimie physique
LEGRAS Mécanique rationnelle
BOLFA Minéralogie
NICLAUSE Chimie
FAIVRE Physique appliquée
AUBRY Chimie minérale
COPPENS Radiogéologie
DUVAL Chimie
FRUHLING Physique
HILLY Géologie
LE GOFF Génie Chimique
SUHNER Physique expérimentale
CHAPON Chimie biologique
HEROLD Chimie minérale industrielle
SCHWARTZ Exploitation minière
* MALAPRADE Chimie

MM. MANGENOT Botanique
GAYET Physiologie
HADNI Physique
* BASTICK Chimie
DUCHAUFOR Pédologie
GARNIER Agronomie
NEEL Chimie organique industrielle
BERNARD Géologie appliquée
* CHAMPIER Physique
* GAY Chimie biologique
STEPHAN Zoologie
* CONDE Zoologie
* WERNER Botanique
EYMARD Calcul différentiel et intégral
LEVISALLES Chimie organique
Mme HERVE Méthodes mathématiques de la physique
MM. FELDEN Physique
GOSSE Mécanique physique
DAVOINE Physique (E.N.S.M.I.M.)
HORN Physique 1er cycle
Mme * LUMER Mathématiques
N... Chimie biologique
N... Mécanique appliquée

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN Physique
ROCCI Géologie
VUILLAUME Psychophysiologie
FRENTZ Biologie animale
MARI Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE Géologie
DEVIOT Physique du solide
FLECHON Physique P.C.
Mlle HUET Mathématiques C.B.G.
MM. VIGNES Métallurgie
BALESDENT Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
BLAZY Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
JANOT Physique P.C. Epinal
JACQUIN Pédologie et chimie agricoles
MAINARD Physique M.P.
CACHAN Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
MARTIN Chimie P.C.
PAULMIER Mécanique expérimentale

MM. PROIAS Minéralogie
JOZEFOWICZ Physico-chimie
JURAIN Géologie C.B.G.
RIVAIL Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
VILLERMAUX Génie chimique
METCHE Biochimie appliquée (Brasserie)
PAIR Mathématiques appliquées
BAUMANN Physique 1er cycle
DURAND Physique
HUSSON Physique (I.S.I.N.)
N... Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N... Mécanique (I.S.I.N.)
N... Probabilités et statistiques
N... Mathématiques
N... Mathématiques P.C.
N... Mathématiques C.B.G.
N... Physiologie animale
N... Mathématiques M.P.
N... Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

* Professeur titulaire à titre personnel



Les phénomènes physico-chimiques
à l'interface
Application au procédé de la flottation

"So many variable influence flotation
that it will be long before every one
of them can be investigated and its
influence on the process determined"

I. W. Wark, 1938

AVANT-PROPOS⁽¹⁾

Il nous est agréable d'exprimer ici nos profonds sentiments de gratitude à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cette étude.

Que ce travail soit un hommage public aux efforts et à l'action permanente que déploie Monsieur le Professeur Roubault M., Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Propection Minière (E.N.S.G.A.P.M.), dans le domaine de l'industrie minérale.

Nous remercions Monsieur le Doyen Aubry d'avoir bien voulu honorer de sa présence notre jury d'examen.

Que Monsieur P. Blazy, Maître de Conférences, Directeur-Adjoint de l'E.N.S.G.A.P.M., reçoive l'expression de notre profonde gratitude pour la manière amicale et constructive avec laquelle il a su diriger nos travaux.

Messieurs Gibert R., Professeur de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de Nancy, Kern R., Professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Marseille, Bernard A., Professeur de Géologie Appliquée à l'E.N.S.G.A.P.M., ont bien voulu nous prodiguer leur attention et leurs conseils ; qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Monsieur Mutaftshiev B., Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.), a bien voulu nous honorer de sa collaboration et de son amitié, nous a fait bénéficier de sa confiance et de son expérience et les conseils qu'il prodigua nous guidèrent dans la rédaction de la partie la plus féconde de ce mémoire.

A Monsieur de la Roche H., Sous-Directeur du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy, (C.R.P.G.), Maître de Recherche au C.N.R.S., nous voudrions témoigner publiquement notre amitié et le remercier sincèrement.

Nous avons eu la vive satisfaction de voir Monsieur le Professeur Gaudin A.M. Richard, Professor of Mineral Engineering au Massachussets Institute of Technology, s'intéresser à ce travail. Il a bien voulu lire le manuscrit et nous ne saurions trop le remercier de ses critiques, ses conseils, ses encouragements, qui nous ont été des plus précieux.

Monsieur Pfeffer A., Directeur du Centralne Laboratorium Kopalnych Surowcow Chemicznych de Varsovie (Pologne) a bien voulu nous accepter dans son laboratoire afin d'y effectuer des mesures de temps d'induction, qu'il en soit, ainsi que ses collaborateurs, remercié.

Toute recherche nécessite un esprit d'équipe, c'est pourquoi nous nous plaçons à associer nos collègues de travail, Messieurs Houot R., Chargé de Recherche, Prédali J.J., Delon J.F., Attachés de Recherche, Valence G., Chimiste, nos amis techniciens, Monsieur et Madame Marques J., Mademoiselle Boerkmann M., Monsieur Magnol P. et le personnel administratif de l'E.N.S.G.A.P.M. et du C.R.P.G.

J.M. Cases, novembre 1967.

(1) Ce mémoire a été présenté devant la Faculté des Sciences de Nancy le 23 novembre 1967 pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences, mention Sciences Physiques.

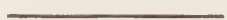
TABLE DES MATIÈRES

	Pages
RESUME..... 15	16
SUMMARY..... 15	17
ZUSAMMENFASSUNG.....	16
PE3IOME.....	17
I - INTRODUCTION.....	19
II - ORIENTATION DE L'ETUDE.....	21
III - MATERIAUX - MATERIEL - METHODES EXPERIMENTALES.....	23
A - Matériaux.....	23
1 - Les silicates.....	23
2 - L'eau.....	25
3 - Les réactifs chimiques.....	26
B - Matériel - Méthodes expérimentales.....	26
1 - La mesure du potentiel électrocinétique ou potentiel zéta par la méthode du po- tentiel d'écoulement.....	26
a - Principe.....	26
b - Méthode expérimentale.....	27
- Description de l'appareillage.....	28
- Précision.....	30
2 - La mesure du taux de récupération : le tube Hallimond.....	32
a - Description.....	32
b - Méthodes expérimentales.....	32
c - Possibilités et limites d'emploi.....	33
d - Précision.....	33
3 - La mesure du degré de floculation.....	33
4 - La détermination du degré de recouvrement - Mesure de la concentration d'équi- libre par la méthode des restes.....	33
a - Méthode expérimentale - Mesure de la quantité adsorbée	34
- Mesure de la concentration C_2 d'équilibre.....	34
b - Calcul du nombre d'ions, exprimé en M/g, nécessaire à la formation de la monocouche.....	34
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION.....	37
A - Détermination du point de charge nulle des silicates.....	37
1 - Echantillons naturels - Influence du pH.....	37

	Pages
a - Les tectosilicates.....	37
- Le quartz.....	37
- Les feldspaths.....	37
b - Les phyllosilicates.....	39
- La muscovite.....	39
- La biotite.....	39
c - Les inosilicates.....	41
- L'augite.....	41
d - Les cyclosilicates (anneaux à six tétraèdres).....	42
- Le béryl.....	42
e - Les nésosilicates.....	43
- Le grenat.....	43
- Le zircon.....	43
- Le disthène.....	43
2 - Influence du traitement acide des surfaces.....	45
a - Traitement à l'acide chlorhydrique concentré à chaud.....	46
- Les tectosilicates.....	46
- Les nésosilicates.....	46
b - Traitement à l'acide chlorhydrique concentré à froid.....	50
c - Traitement à l'acide chlorhydrique 1 N à chaud.....	50
d - Traitement à l'acide chlorhydrique 1 N à froid.....	52
3 - Vérification du point de charge nulle du zircon.....	52
4 - Discussion.....	54
a - Origine de la charge de surface.....	54
b - Structure des silicates et valeur du point de charge nulle.....	55
c - Facteurs secondaires influençant la valeur du point de charge nulle.....	58
d - Structure de la double couche et forme des courbes de variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH.....	58
e - Conductivité de surface.....	60
B - Charge de surface et collection.....	61
1 - Influence du pH sur le taux de récupération.....	63
a - Essais effectués sur les nésosilicates et les nésosubsilicates.....	63
b - Influence du pH sur la récupération du béryl.....	63
c - Influence du pH sur la récupération de l'augite.....	65
2 - Adsorption d'ions à pH constant et collection.....	65
3 - Discussion.....	67
a - Influence de la charge de surface dans la collection.....	67
b - Influence de l'adsorption spécifique d'ions sur la collection et structure de la double couche.....	68
C - Adsorption et condensation des chlorures d'alkylamine à l'interface solide-liquide. Influence sur le processus de flottation.....	71
1 - Résultats expérimentaux.....	71
a - Courbes de cinétique de l'adsorption.....	71
b - Isothermes d'adsorption.....	74
c - Courbes de récupération.....	74
2 - Phénomènes de condensation dans la couche adsorbée - Théorie.....	75
a - Isotherme de Frumkin - Fowler.....	75

	Pages
- Domaine de validité de l'isotherme de Frumkin - Fowler.....	76
b - Adsorption en multicouches - Isothermes à marches.....	78
c - Adsorption de molécules organiques à longue chaîne paraffinique et tête polaire formant des micelles.....	78
3 - Discussion des résultats expérimentaux.....	80
a - Appréciation des énergies de liaisons dans la couche d'adsorption.....	80
- Liaisons latérales.....	80
- Energie de répulsion entre deux têtes polaires.....	81
- Interactions normales.....	81
b - Distribution des centres actifs sur la surface du mica.....	82
c - Adsorption - condensation et récupération dans le processus de la flottation.....	84
- Influence du conditionnement en pulpe épaisse.....	84
V - CONCLUSIONS GENERALES.....	87
VI - DIRECTIONS FUTURES DE RECHERCHE.....	89
A - Point de charge nulle et chaleur d'immersion.....	89
B - Mesure de la chaleur d'adsorption.....	89
C - Etude de la collection aux sels d'acides gras.....	89
VII - BIBLIOGRAPHIE.....	91
VIII - APPENDICES.....	97
A - Théorie cinétique de la double couche.....	97
1 - Thermodynamique de l'adsorption.....	97
2 - Electrode réversible - Potentiels de la double couche.....	97
- Les différents potentiels d'interface - Définitions.....	98
3 - Théorie cinétique de la double couche ionique.....	100
a - La théorie d'Helmholtz ou théorie des condensateurs moléculaires.....	100
b - La théorie de la couche diffuse de la couche couche - Théorie de Gouy et Chapman.....	100
c - La théorie de la couche compacte de la double couche - Théorie de Stern modifiée par Grahame.....	103
4 - Potentiel zéta de Freundlich ou potentiel électrocinétique.....	105
5 - Enthalpie libre de la double couche.....	105
B - Etude de l'électrode réversible.....	105
1 - Généralités.....	105
2 - Détermination du point de charge nulle.....	105
3 - Classification des électrolytes.....	106
4 - Structure de la double couche.....	106
5 - Moyens d'investigation de l'électrode réversible.....	108
a - Les techniques potentiométriques.....	108
b - Les techniques électrocinétiques.....	108
C - Origine de la charge de surface des phyllites, des gels silico-alumineux et de la silice amorphe.....	108
1 - Minéraux phylliteux présentant un déficit de charge.....	108
- Localisation des cations échangeables.....	110
2 - Minéraux phylliteux ne présentant pas de déficit de charge.....	110

	Pages
3 - Adsorption de l'eau.....	111
a - Formation des groupes hydroxyles.....	111
b - L'eau résiduelle.....	112
c - L'eau adsorbée physiquement.....	113
IX - BIBLIOGRAPHIE DES APPENDICES.....	115
<i>TABLES DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....</i>	<i>117</i>



RÉSUMÉ

Le but du présent mémoire est l'étude de l'origine de la charge superficielle et des phénomènes électriques aux interfaces silicates-solutions aqueuses de manière à déterminer les paramètres qui conditionnent l'adsorption d'électrolytes organiques ou inorganiques et apporter une contribution aux théories de la flottation.

L'auteur détermine par la mesure du potentiel électrocinétique à l'aide de la méthode du potentiel d'écoulement, le point de charge nulle de certains silicates. Il montre que les ions H^+ et OH^- sont à l'origine de la charge superficielle de ces espèces minérales et qu'il existe une relation très nette entre la structure d'un silicate et la valeur correspondante du point de charge nulle (P.C.N.). La classification structurale des silicates est basée sur le mode d'arrangement des tétraèdres SiO_4 . Cette trame silicatée confère aux silicates certaines propriétés essentielles dont notamment les clivages qui apparaissent après broyage. Sur ces clivages, le rapport cations/Si détermine la valeur du point de charge nulle du minéral considéré.

L'auteur montre en outre que les phénomènes qui régissent la flottation dépendent en premier lieu de la charge superficielle, c'est-à-dire du pH. Pratiquement à pH donné, pour une espèce minérale donnée, la charge superficielle impose le choix de l'électrolyte à ajouter à une suspension de particules finement divisées pour provoquer la floculation ou inversement la dispersion ou le choix du type de collecteur à utiliser au cours de la flottation. L'interaction normale adsorbant-adsorbant étant suivant le minéral en tout ou en partie d'origine électrostatique.

Dans un cas particulier, sur de la biotite - le choix de ce silicate comme adsorbant est justifié par sa structure en feuillets, la face de base bien développée étant d'une grande homogénéité - l'auteur a déterminé à pH 5,5, les isothermes d'adsorption des ions alkylammonium contenant 10 - 12 - 14 - 16 et 18 atomes de carbone dans la chaîne par la méthode des restes. A cette valeur particulière du pH, les mesures du potentiel électrocinétique et du taux de récupération montrent que l'origine de l'interaction normale entre les ions alkylammonium et la biotite est entièrement électrostatique. Chaque isotherme présente deux marches à des concentrations nettement inférieures à la concentration micellaire critique (C.M.C.) du produit correspondant.

Ces marches sont situées à des concentrations d'autant plus faibles que la chaîne paraffinique est plus longue. Les résultats expérimentaux sont interprétés à partir des isothermes de Frumkin-Fowler. Les différentes énergies de liaison dans la couche d'adsorption sont évaluées. L'étude du taux de récupération effectuée dans les mêmes conditions met en évidence une liaison étroite entre le taux de récupération et la condensation de la première couche de collecteur adsorbée à l'interface.

SUMMARY

The aim of the present memory is the study of the origin of the surface charge and of the electric phenomena at the interfaces silicates-aqueous solutions in order to determine the parameters that condition the adsorption of organic or inorganic electrolytes and to bring a contribution to the theories of flotation.

The author determines the zero point of charge (ZPC) of some silicates by measuring the electrokinetic potential or zeta potential or zeta potential with the streaming potential method. It shows that the ions H^+ and OH^- are at the origin of the surface charge of these mineral species and that a very clear relation exists between the structure of a silicate and the corresponding value of the zero point of charge (ZPC). The structural classification of the silicates is based on the ordering way of the tetrahedrons SiO_4 . This silicated texture grants the silicates some essential properties and especially the cleavages which appear after crushing. On these cleavages the proportion cations/Si determines the value of the zero point of charge of the studied mineral.

The author shows besides, that the phenomena which rule floating first depend on the surface charge, that is on pH. Practically to pH given, for a given mineral specie, the surface charge imposes choosing the electrolyte to add to a suspension of particles thinly divided to give rise to flocculation or inversely the dispersion or the choice of the type of collector to use during flotation. The normal interaction adsorbat-adsorbant being as a whole or partly of electrostatic origin according to the mineral.

In a particular case, on biotite - the choice of this silicate as adsorbant is justified by its sheet structure, the well-developed base face being of a great homogeneity - the author has determined to pH 5,5 the adsorption isotherms of the alkylammonium ions that contain 10 - 12 - 14 - 16 and 18 atoms of carbon in the chain by the rest method. To this particular value of pH, the measures of the electrokinetic potential and of the recovery show that the origin of the normal interaction between the alkylammonium ions and the biotite is quite electrostatic. Every isotherm presents two levels to concentrations quite lower to the critic micellar concentration (C.M.C.) of the corresponding product.

These levels are situated at lower concentrations the longer the paraffinic chain. The experimental results are explained from the Frumkin Fowler. The different connection energies in the adsorption layer are estimated. The study of the recovery done in the same conditions shows a close connection between the recovery and the condensing of the first layer of collector adsorbed at the interface.

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung über Herkunft der Oberflächenladung und der elektrischen Erscheinungen an den Zwischenoberflächen der Silikat-Wasserlösungen. Es sollen die Parameter, welche die Adsorption organischer und anorganischer Elektrolyte bedingen, bestimmt werden, um einen Beitrag zur Theorie der Flotation zu bringen.

Durch die elektrokinetische Potentialmessung mit Hilfe der Potentialabflussmethode, bestimmt der Verfasser den isoelektrischen Punkt gewisser Silikate. Es wird gezeigt, dass die H^+ und H^- Ionen die Ursache der Oberflächenladung dieser Mineralarten sind, und dass eine sehr klare Beziehung zwischen der Struktur eines Silikates und dem entsprechenden Wert des isoelektrischen Punktes besteht (P.C.N.). Die strukturelle Klassifikation der Silikate beruht auf der Anordnung der SiO_4 Tetraeder. Diese Struktur verleiht den Silikaten gewisse wesentliche Eigenschaften, u. a. die nach dem Mahlen auftretenden Spalten. Auf diesen Spalten wird der isoelektrische Punkt des gegebenen Minerals durch das Verhältnis Kationen/Si bestimmt.

Ferner zeigt der Verfasser, dass die Phänomene, welche die Flotation bestimmen, in erster Linie von der Oberflächenladung abhängen, das heisst vom pH. Praktisch genommen bedeutet dies, dass für ein gegebenes pH, bei einer gegebenen Mineralsorte, die Wahl des Elektrolyts, der einer feinen Suspension zugegeben wird, um Ausflockung zu erreichen, durch die Oberflächenladung bestimmt wird oder aber dass die Wahl des während der Flotation benutzten Kollektors hierdurch bedingt wird. Das normale Wechselwirken Adsorbat-Adsorbent ist, je nach dem Mineral, zum Teil oder ganz elektrostatischen Ursprungs.

In einem besonderen Fall, nämlich dem des Biotits - die Wahl dieses Silikates als Adsorbent ist gerechtfertigt durch seine Blattstruktur; die gut entwickelte Basisfläche ist von grosser Homogenität - hat der Verfasser, bei pH 5,5, mit Hilfe der Rückstandsmethode, die Absorptionsisotherme der Alkylammoniumionen festgelegt, die 10 - 12 - 14 - 16 und 18 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten. Bei diesem besonderen pH-Wert, zeigen die elektrokinetischen Potentialmessungen und die Messungen der Rückgewinnung, dass der Ursprung des normalen Wechselwirkens zwischen den Alky-

lammoniumionen und dem Biotit, vollständig elektrostatisch ist. Jede Isotherme weist zwei Stufen auf, wenn man zu Konzentrationen übergeht, die wesentlich geringer sind als die kritische Micellkonzentration (C.M.C.) des entsprechenden Produktes.

Diese Stufen liegen bei Konzentrationen, die umso schwächer sind, als die Paraffinkette länger ist. Die experimentellen Ergebnisse werden an Hand der Frumkin-Fowlerisotherme gedeutet. Die verschiedenen Verbindungsenergien in der Adsorptionsschicht werden geschätzt. Die Untersuchung des Anteiles der Rückgewinnung (unter gleichen Bedingungen) zeigt einen engen Zusammenhang zwischen diesem Koeffizienten und der Kondensierung der ersten adsorbierten Kollektorschicht an der Zwischenfläche.

РЕЗЮМЕ

Ж.М. КАЗ

МЕЖПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Целью настоящей работы является изучение происхождения поверхностного заряда и электрических явлений имеющих место на межповерхностном разделении силикатов и водных растворов, что позволило бы установить параметры адсорбции органических и неорганических электролитов и углубить теорию флотации.

Автор использовал измерения электрокинетического потенциала при помощи метода потенциала истечения, для установления точки нулевого потенциала некоторых силикатов. Он указывает что поверхностный заряд этих минералов возникает вследствие присутствия ионов H^+ и OH^- и что существует резко выраженная связь между структурой данного силиката и его точкой нуль-заряда. Структурная классификация силикатов основана на расположении тетраэдров SiO_4 . Эта силикатная канва дает силикатам некоторые свойства, среди которых надо отметить сколы появляющиеся при дроблении кристаллов. На этих сколах величина точки нуль-заряда данного минерала устанавливается величиной катионы Si.

Кроме этого автор показывает что явления флотации зависят прежде всего от поверхностного заряда, т.е. от pH. На деле, для данного pH и данного минерала поверхностный заряд определяет выбор электролита который требуется добавить к взвеси мелкодисперсных частиц чтобы вызвать их флокуляцию, и, обратно, тонкость дисперсии и выбор типа коллектора требующиеся для флотации. Нормальное взаимодействие между адсорбентом целиком или частично, в зависимости от минерала, электростатического происхождения.

В частном случае, на биотите (выбор этого силиката как адсорбент был основан на его листовой структуре с хорошо развитой базальной гранью), автор установил методом остатков при pH 5,5 изотермы адсорбции ионов алкиламмония с 10, 12, 14, 16 и 18 атомов углерода в цепи. При этом значении pH измерения электрокинетического потенциала и доли возврата показывают что причина нормального взаимодействия между ионами алкиламмония и биотитом чисто электростатическая. Каждая из изотерм показывает две ступеньки при концентрациях значительно более низких чем молекулярная мицелловая концентрация соответствующего вещества.

Эти ступеньки расположены при тем менее больших концентрациях, чем парафинная цепь длиннее. Полученные экспериментально результаты интерпретируются исходя из изотерм Фрумкина-Фаулера. Рассчитаны различные энергии связи в адсорбционном слое. Изучение доли возврата выполненное в тех-же условиях, указывает на существование тесной связи между долей возврата и конденсацией первого слоя коллектора адсорбированного на межповерхностном разделении.

I - INTRODUCTION

Le procédé d'enrichissement des minerais appelé "flottation par écumes" consiste à séparer, après libération par broyage, des particules minérales, de composition chimique ou structurale différente, immergées dans une solution aqueuse. Les particules à concentrer sont amenées à la surface du liquide par des bulles d'air et retenues un certain temps dans les écumes ainsi formées.

La fixation de la particule solide à une bulle d'air dépend de l'adsorption à l'interface solide-liquide de certains réactifs chimiques, appelés collecteurs, qui rendent la particule hydrophobe. L'adsorption de ces substances, formées en général, d'une partie polaire et d'une chaîne hydrophobe, peut être modifiée par addition de réactifs appropriés qui facilitent ou interdisent la fixation des molécules ou ions collecteurs. C'est le phénomène d'activation ou de dépression.

Durant de nombreuses années, les recherches entreprises pour une meilleure compréhension du processus fondamental furent menées avec beaucoup d'empirisme. La flottation des minerais oxydés est si complexe que Taggart (1951) pouvait écrire, non sans ironie, que pour flotter ces minéraux il fallait, après avoir essayé des collecteurs anioniques et cationiques : "Use relatively large quantities of silicate ions, sulfuric acid or organic colloidal for cleaning, purely on a cut and try basis. When everything else has failed, try hydrofluoric acid, calcium hypochlorite, alum or aluminium chloride, or hexametaphosphate. Chance is good as anything else to determine the order of such tests"*. Il faut cependant éviter de donner de la flottation un sens trop empirique ; il apporterait peu à la compréhension du phénomène qui ne peut être résolue que par l'étude fondamentale des interfaces liquide-solide-gaz. Les recherches doivent utiliser, dans la mesure du possible, les résultats de la physique de l'état solide et de la physicochimie des surfaces. Il est en effet nécessaire de savoir si les processus que l'on fait intervenir lorsqu'on avance une interprétation sont possibles thermodynamiquement, compte tenu de ce que l'on sait par ailleurs.

Cette voie nouvelle, d'éminents chercheurs tels Aplan et Fuerstenau (1962), de Bruyn et Agar (1962), Sutherland et Wark (1955) Gaudin (1957), ont prouvé qu'elle était la seule à ne pas conduire à des interprétations fantaisistes et stériles d'un phénomène aussi capital d'un point de vue économique. Milliken (1962) pouvait écrire récemment : "Without the development of froth flotation there would be no mining industry as we know it to-day. This is because virtually the entire world supply of copper, lead, zinc and silver is first collected in the froth of the flotation process... The development of the flotation process rank in importance with the discovery of smelting. No other development has been responsible for such increases minerals production as we made possible by these two"**. .

* Utiliser, au hasard, d'assez grandes quantités d'ions silicate, d'acides ou de colloïdes organiques, pour nettoyer. Si ces essais ont échoué, essayer l'acide fluorhydrique, l'hypochlorite de calcium, l'alun et le chlorure d'aluminium, ou l'hexamétaphosphate. Mieux que tout, le hasard détermine l'ordre des essais.

** Sans les progrès réalisés dans le domaine de la flottation par écumes il n'y aurait pas d'industrie minière telle que nous la connaissons de nos jours. En effet, les écumes du procédé de flottation collectent la presque totalité de la production mondiale de cuivre, de plomb, de zinc et d'argent. Le procédé de flottation rejoint en importance la découverte de la fusion. Aucun progrès n'est aussi responsable de l'augmentation de la production minière que ceux réalisés dans ces deux domaines.

II - ORIENTATION DE L'ÉTUDE

Si le mécanisme fondamental de l'adsorption d'un collecteur sur la surface d'un minéral n'est pas encore connu, la plupart des facteurs physico-chimiques et chimiques sont inventoriés et leur rôle expliqué par l'adsorption ionique. Les forces électriques jouent aux interfaces un rôle important ; malheureusement les moyens d'investigations puissants manquent encore et nous ne disposons pour l'étude des phénomènes électriques aux interfaces que :

1) de l'électrocapillarité (Grahame, 1947) : technique d'étude qui conduisit Frumkin (1923, 1928, 1952, 1966) à énoncer les règles suivantes :

- l'adsorption d'un ion tensio-actif est importante lorsque le signe de la charge de la surface est opposé à celui de la tête polaire du collecteur ;
- l'adsorption des molécules neutres est maximum au voisinage du point de charge nulle ;
- les particules sont orientées sur la surface.

2) de certaines techniques potentiométriques et électrocinétiques qui permettent l'investigation des systèmes réversibles dont les plus connus sont :

- le système iodure d'argent - solutions aqueuses : (Bergna, 1955 ; Kruyt, 1952, p. 159) ;
- le système sulfure d'argent - solutions aqueuses : (Iwasaki, 1957 ; Iwasaki, de Bruyn, 1965) ;
- le système silice amorphe ou verre - solutions aqueuses : (Carman, 1940 ; Rutgers, de Smets, 1945 ; Iler, 1955 ; Baruch-Weill, 1959) ;
- le système quartz - solutions aqueuses : (Fuerstenau, 1953, 1956 ; Gaudin, Fuerstenau, 1955 a et b ; Cases, 1966) ;
- les systèmes oxydes - solutions aqueuses : (O'Connor, Buchanan, 1953 ; Fuerstenau, 1957 ; Fuerstenau, Modi, 1959 ; Parks, de Bruyn, 1962 ; Joy, Watson, 1963 ; Herczynska, 1964 ; Robinson *et al.*, 1964 ; Yopps, Fuerstenau, 1964 ; Healy, Fuerstenau, 1965) ;
- les systèmes silicates - solutions aqueuses : (Iwasaki *et al.*, 1961 ; Cases, 1965, 1967 ; Choi, 1965 ; Fuerstenau M.C. *et al.*, 1965 ; Deju, Bhappu, 1966 ; Smolik *et al.*, 1966) ;
- les systèmes tungstates - solutions aqueuses : (O'Connor, 1957 ; Houot, 1960).

Le but de cette recherche est la détermination des paramètres qui conditionnent l'adsorption des collecteurs sur la surface des minéraux, de manière à apporter une certaine contribution aux théories générales et actuelles de la collection, l'activation et la dépression. Pour cela nous avons :

- construit un appareil de mesure du potentiel électrocinétique (zéta) par la méthode du potentiel d'écoulement ;
- construit un appareil de mesure du paramètre récupération en flottation ;
- déterminé le point de charge nulle de certains silicates, de manière à connaître la structure de la double couche électrique ;
- mesuré à pH constant les variations du potentiel électrocinétique en fonction de la présence de certains ions dans la solution ;
- déterminé les courbes de récupération correspondantes ;

- étudié l'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe des particules tensio-actives (chlorures d'alkylamine) sur l'adsorption de ces substances et la récupération en flottation.

Les minéraux testés sont des silicates. Leur importance dans la partie superficielle de l'écorce terrestre, accessible directement à l'observation humaine, est la raison pour laquelle ils sont depuis longtemps l'objet d'études approfondies dans l'ensemble des laboratoires du groupe des Sciences de la Terre de Nancy. Ces études nécessitent de plus en plus une connaissance parfaite des phénomènes physicochimiques de surface. La détermination du mode d'action et de la nature des paramètres qui régissent l'adsorption permet de mieux comprendre certains problèmes de géochimie et de valorisation des matières premières.

III - MATÉRIAUX - MATÉRIEL - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A - MATERIAUX

1 - LES SILICATES

Les tranches granulométriques (série Tyler) utilisées sont :

- 104-208 microns pour les essais de mesure du potentiel électrocinétique par la méthode du potentiel d'écoulement et de la récupération ;
- 292-417 microns pour les essais de mesure de l'adsorption des chlorures d'alkylamine sur la biotite.

QUARTZ	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré et chaud durant 1 heure
MICROCLINE	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré et chaud durant 1 heure
OLIGOCLASE	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré et chaud durant 1 heure
LABRADOR	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré et chaud durant 1 heure
BIOTITE	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique 1 N à chaud durant 1 heure
MUSCOVITE	<i>Idem</i>
AUGITE	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique 1 N à froid durant 1 heure
BERYL	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré à froid durant 1 heure
GREMAT	Broyage à sec - Lavage à l'acide chlorhydrique concentré et chaud durant 3 heures
ZIRCON	<i>Idem</i>
DISTHENE	<i>Idem</i>

Tableau 1 - Mode de traitement utilisé pour le lavage acide des surfaces.

L'échantillon destiné aux mesures du potentiel électrocinétique est divisé en deux parties égales, une est lavée à l'eau distillée durant plusieurs jours, puis stockée dans l'eau à l'abri de l'air, l'autre est lixiviée avec de l'acide chlorhydrique (tableau 1), puis rincée soigneusement à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl^- dans les eaux de lavage, stockée de la même façon que précédemment durant plusieurs jours avant les premiers essais de mesure.

FAMILLES	MINERAL	ORIGINE	TYPE DE GISEMENT	FORMULE STRUCTURALE														
Tectosilicates	QUARTZ	Crozzant (France)	Pegmatites	SiO ₂														
	MICROCLINE	Filon C.F.G. (Madagascar)	Pegmatites	K(Al Si ₃ O ₈)														
	OLIGOCLASE	Inconnue	Inconnue	Ab : 77 % An : 8,2 % Orthose : 1,5 %														
	LABRADOR	Inconnue	Inconnue	Ab : 41,8 % An : 51,5 % Orthose : 2,6 %														
Phyllosilicates	BIOTITE	Razès (France)	Biotite dans des micaschistes	K, (Mg, Mn, Ca) ₃ (OH, F) ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)														
	MUSCOVITE	Crozzant (France)	Pegmatites	K ₂ Al ₂ (OH, F) ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)														
Inosilicates	AUGITE	Eglazines (France)		Ca _{6,5} Na _{0,5} (Fe ³ , Ti) ₂ (Al _{1,5-3} Si _{11,4,5-12,5} O ₄₈)														
Cyclosilicates	BERYL	Adrar Laouni Renaissance (Hoggar)	Pegmatites	Al ₂ Be ₃ (Si ₆ O ₁₈)														
Nésosilicates	GRENAT	Costabonne (France)	Skarns	Ca ₃ (Fe, Al) ₂ (SiO ₄) ₃														
	ZIRCON	Antété (Madagascar)	Alluvionnaire (origine : charnokites)	Zr Si O ₄														
Nésosubsilicates	DISTHENE	Nanga-Eboko (Cameroun)	Alluvionnaire	Al ^{VI} Al ^{VI} O Si O ₄														
MINERAL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BeO	ZrO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	F	H ₂ O	PF	Total partiel
QUARTZ	100,00																	100,0
MICROCLINE	65,80	18,45	0,05		0,01						3,13	12,06			0,32			99,82
OLIGOCLASE	66,80	20,60			0,01		1,64				9,12	0,29			0,32			98,78
LABRADOR	55,60	27,10	0,64		0,01		10,36			0,10	4,93	0,44			0,33			99,51
BIOTITE	34,40	19,40	3,50	20,00	0,37	4,55	0,55			2,55	0,25	8,80	0,63	0,20	1,50	3,10		99,80
MUSCOVITE	45,80	30,35	4,72		0,06	0,37				0,19	0,75	9,87					5,97	99,08
AUGITE	50,37	7,41	2,82	5,69	0,15	18,01	12,61			0,75	1,08		0,03	0,13		0,48		99,53
BERYL	67,15	17,87	0,42		0,02	0,19	0,26	12,21		0,01	0,62	0,05				0,39		99,17
GRENAT	38,12	10,00	15,10	2,37	1,70	0,18	31,23			0,05							0,77	99,52
ZIRCON	32,10	0,80	0,15					66,32	0,28				0,14			0,15		99,94
DISTHENE	36,48	60,31	1,14			0,19	0,18		0,78				0,16	0,47		0,26		99,97

Tableau 2 A - Analyse chimique : éléments majeurs.

	BaO	BeO	CuO	NiO	PbO	SnO	SrO	ZnO	Co ₃ O ₃	Cr ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	V ₂ O ₅	LiO ₂	Rb ₂ O	Cs ₂ O
BIOTITE	110	42	1	50	13	60	30	1990	30	130	8	500	120	3000	2500	320
BERYL			35			66							100	230		
	Mg	Na	Fe	Al	Ti	Li										
QUARTZ	6	8	10	245	10	54										

Tableau 2 B - Analyse chimique : éléments mineurs (teneur ppm) (Spectrographie - Absorption atomique).

Les analyses chimiques des silicates ont été faites par les laboratoires de chimie (Blanchet *et al.*, 1967) et de quantométrie (Roubault *et al.*, 1963) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques du C.N.R.S. à Vandoeuvre - 54 (France). Les résultats de ces analyses figurent dans les tableaux 2 A et B, 3.

MINERAUX	Microcline	Labrador	Blotite	Muscovite	Grenat	Zircon	Disthène
SiO	65,30	57,10	35,00	46,60	47,90	31,90	36,90
Al ₂ O ₃	18,10	25,90	20,10	30,80	9,63	1,00	59,84
Fe ₂ O ₃	0,10	0,34	Fer total 25,35	4,90	10,72	0,17	0,30
FeO	-	-		-	1,29	-	-
MnO	0,01	0,01	0,34	0,06	1,74	-	traces
MgO	traces	traces	5,03	0,47	0,12	-	néant
CaO	traces	10,42	0,49	traces	25,40	traces	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	66,60	-
TiO ₂	traces	traces	2,62	0,26	0,09	0,57	1,03
Na ₂ O	3,98	4,86	0,10	0,66	0,10	-	0,17
K ₂ O	10,76	0,49	8,58	10,07	0,08	-	0,48
P ₂ O ₅	-	-	-	-	traces	0,16	0,05
CO ₂	-	-	-	-	-	-	0,50
F	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,55
PF	0,33	0,70	1,34	4,95	1,98	-	-
Total partiel	98,58	99,82	98,35	98,77	99,05	100,40	99,82

Tableau 3 - Analyse chimique après lavage à l'acide chlorhydrique : éléments majeurs.

2 - L'EAU

Les solutions aqueuses sont faites à partir d'eau distillée, celle-ci est bouillie et stockée à l'abri de l'air jusqu'à son utilisation. La conductivité est inférieure à 7×10^{-7} ohm⁻¹ cm⁻¹ et le pH voisin de 6,5. Le pH d'équilibre de cette eau distillée après un contact prolongé avec l'atmosphère est 5,9 à 20° 0 C.

3 - LES REACTIFS CHIMIQUES

Ils sont de haute pureté.

- Les solutions aqueuses chlorhydriques ou sodiques nécessaires à la régulation du pH sont fabriquées à partir de solutions volumétriques 1 N ou 0,1 N - E. Merck (Allemagne).

- Les divers lots d'alkylamines contenant 10 - 12 - 14 - 16 et 18 carbones dans la chaîne sont du type Armeen D de l'Armour & Co - Chicago (Illinois). Le chlorure correspondant est fabriqué suivant la méthode de Ralston *et al.* (1941).

- L'échantillon d'alkyldodécylsulfonate de sodium provient du laboratoire du Bois de Boulogne (France) lot n° 1054 A.

B - MATERIEL - METHODES EXPERIMENTALES

1 - LA MESURE DU POTENTIEL ELECTROKINETIQUE OU POTENTIEL ZETA (ζ) PAR LA METHODE DU POTENTIEL D'ECOULEMENT

La théorie des phénomènes électriques est développée dans l'appendice VIII-A.

a - PRINCIPE

L'existence d'une double couche électrique à travers un milieu déformable provoque, lors de l'application d'un gradient de potentiel, le mouvement de la phase dispersée par rapport à la phase continue ou inversement, tout mouvement de la phase étrangère par rapport à la phase continue donne naissance à un transfert d'électricité. Le calcul du potentiel zéta peut être basé sur les considérations suivantes :

Si un liquide passe dans un capillaire ou un bouchon poreux il déplace les ions de la couche diffuse et de ce transport naît un courant i_1 de convection et une différence de potentiel E aux extrémités du capillaire. Comme le liquide est conducteur, un courant de conduction i_2 apparaît opposé au courant i_1 .

Soit η la viscosité du liquide s'écoulant à l'intérieur du capillaire de rayon r_0 et de longueur l sous une différence de pression P . La vitesse v_r d'un filet liquide situé dans le tube à une distance r de l'axe du cylindre est donnée par la théorie de Poiseuille.

$$v_r = \frac{P \cdot [r_0^2 - r^2]}{4 \eta l} \quad (1)$$

L'équation de Poisson en coordonnées cylindriques relie le potentiel Ψ à ρ la charge volumique et l'on peut écrire :

$$\Delta \Psi = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left[r \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = - \frac{4 \pi \rho}{DD_0} \quad (2)$$

DD_0 : constante diélectrique du milieu.

Puisque, à l'intérieur du capillaire cylindrique, la symétrie est axiale et que, le long de l'axe z , $\partial^2 \Psi / \partial z^2 = 0$, on a :

$$\Delta \Psi = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left[r \cdot \frac{d\Psi}{dr} \right] = - \frac{4 \pi \rho}{DD_0} \quad (3)$$

Le transport de charge par unité de temps, soit i_1 le courant de convection, s'exprime par l'équation :

$$i_1 = \int_0^{r_d} 2 \pi r \rho v_r dr \quad (4)$$

r_d représente la distance comptée à partir de l'axe du cylindre du plan de coupure entre les ions adsorbés solidaires du solide et les ions de la couche diffuse. En combinant les équations (1) (3) (4) et après intégration par partie on obtient pour la valeur de i_1 :

$$i_1 = - \frac{D D_0}{8 \eta l} \cdot P \cdot \left[\left[r [r_0^2 - r^2] \frac{d\Psi}{dr} \right]_0^{r_d} + 2 \int_0^{r_d} r^2 d\Psi \right] \quad (5)$$

Lorsque $r = 0$, $\Psi = 0$; $\frac{d\Psi}{dr} = 0$. De plus comme l'épaisseur de la couche de Stern est petite par rapport au diamètre du cylindre $r_0 \simeq r_d$ et $r_0^2 - r^2 = 0$.

Lorsque $r = r_d$, $\Psi =$ potentiel zéta par définition, d'où :

$$i_1 = - \frac{P \cdot D D_0}{4 \eta l} \cdot r_0^2 \int_0^{r_d} d\Psi = - \frac{P \cdot D D_0}{4 \eta l} \cdot r_0^2 \cdot \zeta \quad (6)$$

Le courant i_2 de conduction est égal à :

$$i_2 = \frac{E}{R} = \frac{E \cdot \pi \cdot r_0^2}{l} \cdot \lambda \quad (7)$$

λ est la conductivité du liquide dans le capillaire, E la différence de potentiel qui apparaît aux bornes du capillaire. A l'équilibre $i_1 = -i_2$, d'où :

$$\frac{E}{P} = \frac{D D_0}{4 \pi \eta \lambda} \cdot \zeta \quad (8)$$

C'est la formule classique d'Helmholtz - Smoluchowski, valable même si le rayon du capillaire n'est pas constant (Overbeck, 1952).

Conséquences :

- Le rapport $\frac{E}{P}$ est indépendant du rayon du capillaire.
- Cette relation n'est valable que dans les limites suivantes :
 - . l'écoulement du liquide dans le capillaire est laminaire,
 - . le rayon du capillaire doit être grand devant l'épaisseur de la double couche,
 - . le courant de conduction i_2 ne dépend que de la conductivité du liquide dans le capillaire.

Nous verrons plus loin que dans bien des cas et notamment en solutions très diluées, les mesures sont faussées par l'apparition de la conductivité de surface. Dans le cas d'un capillaire on peut déterminer cette valeur et la relation (8) devient :

$$\frac{E}{P} = \frac{D D_0}{4 \pi \eta \left[\lambda + \frac{2 \lambda_s}{r} \right]} \cdot \zeta$$

λ_s est la conductivité de surface, λ la conductivité du liquide et r le rayon du capillaire.

Lorsqu'on travaille avec un bouchon poreux une correction aussi rigoureuse est impossible à réaliser.

b - METHODE EXPERIMENTALE

On mesurera le potentiel zéta par la méthode du potentiel d'écoulement à l'aide d'un bouchon poreux (figures 1 et 3).

-Description de l'appareillage

Le montage matériel de l'appareil a été réalisé par les ateliers des laboratoires du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, d'après les schémas modifiés de Yopps et Fuers-tenau (1964).

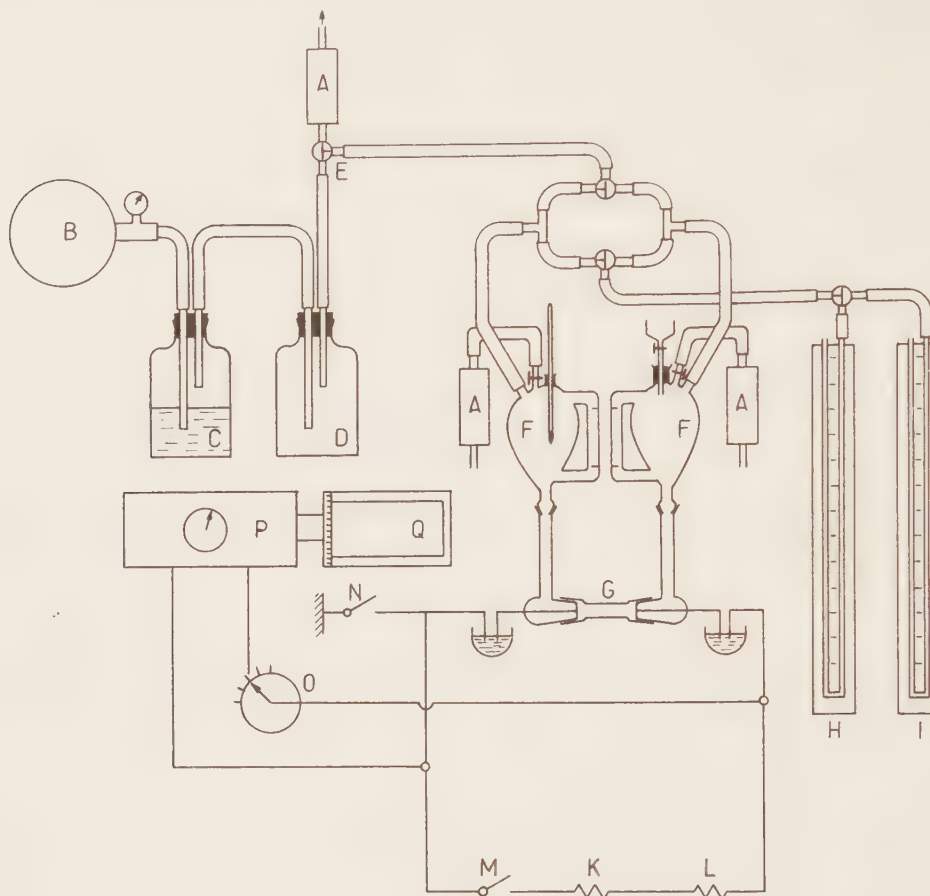


Figure 1. - Schéma de l'appareillage pour la mesure du potentiel d'écoulement.

A : Amiante sodée.	H : Manomètre à Hg.
B : Azote.	I : Manomètre à eau.
C : Solution KOH 30 %	K-L : Résistances
D : Réservoir d'air.	M-N : Interrupteurs.
E : Robinet à 3 voies.	O : Commutation AOIP.
F : Réservoirs 500 ml.	P : Appareil de mesure.
G : Cellule de mesure.	Q : Enregistreur.

La cellule de mesure se compose :

- d'un tube pyrex de 60 mm de long, de 12 mm de diamètre dont les extrémités sont formées de deux rodages coniques femelles 24/40 (G).
- de deux électrodes de platine. Ce sont des disques de platine de 19 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur dans lesquels sont percés des trous de 0,15 mm de diamètre. Ces électrodes sont en permanence montées aux extrémités des rodages coniques mâles 24/40 et reliées par un fil de platine au milieu extérieur.
- de deux réservoirs de 500 ml (F) reliés à la cellule à l'aide de deux joints hémisphériques 9/18.

Ce mode d'arrangement permet le passage de la solution au travers du bouchon dans n'importe quel sens. Chaque réservoir possède une branche sur laquelle sont situés 2 repères distants de 10 cm. De manière à travailler avec des bouchons de compacité voisine, on mesure le temps t voisin de 150 s que met le liquide pour passer d'un repère à l'autre lorsque la pression est égale

à 30 cm de Hg. Chaque réservoir possède des ouvertures à rodage conique destinées à recevoir un thermomètre, une électrode combinée de mesure du pH, ainsi que 2 tubes d'arrivée et de départ de l'azote qui sert à établir la différence de pression P. Le minéral pur, granulométrie 104-208 microns, est placé dans la cellule horizontale entre les deux électrodes. Les réservoirs verticaux sont remplis avec la solution préparée par avance. Grâce à une bouteille d'azote comprimé (B) et un circuit adéquat, on établit une pression P dans l'un des réservoirs, maintenue constante, qui permet de faire circuler le liquide de gauche à droite et de droite à gauche. Lorsque les niveaux de liquide dans les deux vases sont égaux, on note la pression P, la différence de potentiel E entre les deux électrodes et la résistance du bouchon minéral-liquide R. On décomprime le vase et l'on note à l'équilibre la différence de potentiel U_0 qui existe entre les 2 électrodes lorsque la solution ne s'écoule pas au travers du bouchon. On détermine alors la valeur du potentiel zéta en utilisant la relation (8) :

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{D D_0} \cdot \frac{E - U_0}{P} \cdot \lambda \quad (9)$$

à 20° 0 C en solution aqueuse.

$$\zeta = C \cdot \frac{E - U_0}{P} \cdot \lambda = 10,67 \times 10^4 \cdot \frac{E - U_0}{P} \cdot \lambda \quad (10)$$

ζ , E, U_0 sont exprimés en mV, P en cm de Hg, λ en ohm⁻¹ cm⁻¹.

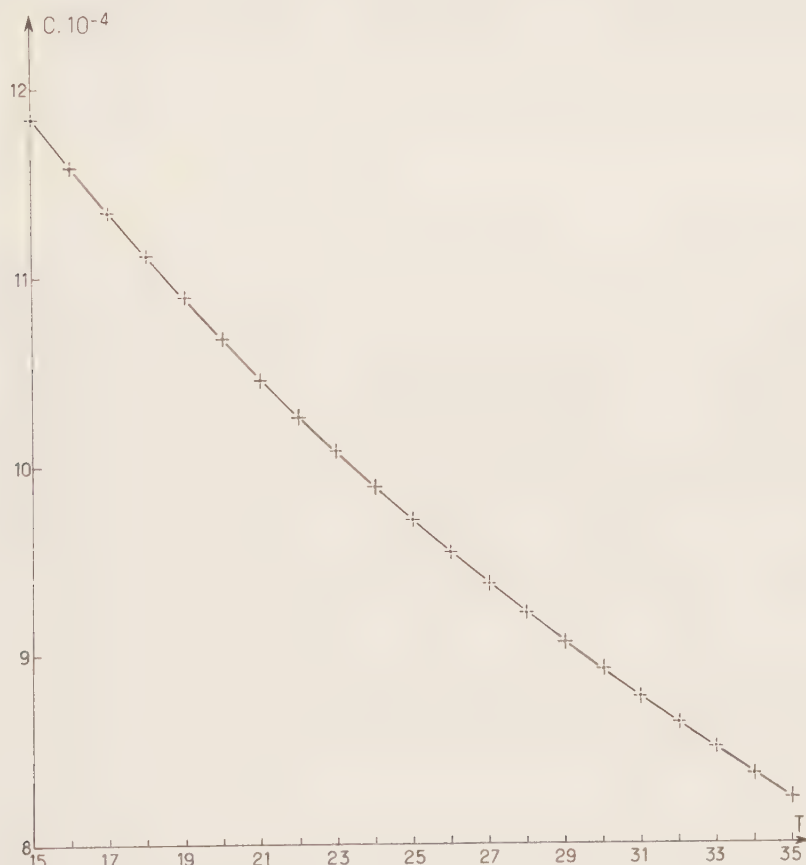


Figure 2. - Courbe de variation du facteur C en fonction de la température.

La figure 2 représente la variation du facteur C en fonction de la température.

La conductivité λ de la solution dans le bouchon peut être déterminée de deux façons différentes :

- On mesure directement la conductivité de la solution et l'on fait l'hypothèse, justifiée par l'expérience, qu'elle est égale à la conductivité de la solution dans le bouchon. Ceci est valable pour les solutions de conductivité supérieure à 10^{-4} ohm⁻¹ cm⁻¹.

- On mesure la constante de cellule C_1 du bouchon à l'aide d'une solution de KCl 10^{-2} N. La conductivité λ de la solution dans le bouchon est alors égale à $\lambda = \frac{C_1}{R}$; R étant la résistance du bouchon. Cette méthode permet de corriger en partie l'influence de la conductivité de surface lorsque la conductivité du liquide est très faible. La résistance R du bouchon est mesurée :

a) pour les valeurs inférieures à 10^5 ohms à l'aide du pont de mesure de conductibilité Philips PR 9500, période : 50 ou 1 000 hertz ;

b) pour les valeurs comprises entre 10^5 et 10^6 ohms, avec le multimètre V E 7 Tacussel, en courant continu ;

c) pour les valeurs supérieures à 10^6 ohms, en mettant en série avec le bouchon poreux, que l'on peut considérer comme un générateur, des résistances étalons Kelvin de 0,1 - 1 et 2 M $\Omega \pm 0,1$ % (K et L). La méthode est alors la suivante : lorsque le liquide circule dans le bouchon, la différence de potentiel E lue sur l'enregistreur potentiométrique peut être considérée comme la force électromotrice d'un générateur de résistance intérieure R puisque le bouchon se comporte comme tel. Lorsque la résistance étalon R_2 est mise en série avec le générateur, la différence de potentiel devient U_2 . On peut alors appliquer la loi d'Ohm :

$$U_2 - U_0 = R_2 I_2 = E - U_0 - R I_2 \quad (11)$$

d'où
$$R = \frac{E - U_2}{U_2 - U_0} \cdot R_2 \quad (12)$$

Les différences de potentiel sont mesurées soit à l'aide de millivoltmètres à très haute impédance d'entrée (P) reliés à l'enregistreur EPL 1 Tacussel (Q) soit à l'aide dudit enregistreur équipé du tiroir TVED.

- Précision

Deux types d'erreurs interviennent dans la mesure :

- l'une, expérimentale, inférieure à 1 % due à la sensibilité des appareils et à la lecture des différents paramètres ;

- l'autre, fondamentale, propre à la méthode, intervient lorsque la conductivité de la solution est inférieure à 10^{-4} ohm⁻¹ cm⁻¹. Le courant i_2 de conduction ne passe plus uniquement dans la solution, mais aussi par la surface du minéral dont la conductivité joue alors un grand rôle. Afin de souligner l'importance de cette erreur que l'on ne peut malheureusement pas corriger complètement, les courbes expérimentales de la variation du potentiel électrocinétique du quartz en fonction du pH (figures 7 et 16) ont été construites de deux façons :

. en calculant ζ à partir de la conductivité λ de la solution (courbe I) ;

. en calculant ζ à partir de la conductivité $\lambda = \frac{C_1}{R}$ (courbe II).

Cette correction est nulle pour les courbes faites en employant les solutions aqueuses KCl 10^{-2} N et 10^{-3} N. Autrement on constate que l'erreur intervient pour des solutions de pH > 3,7.

La conductivité de surface dépend de la nature du minéral et de la mobilité des ions employés, ce qui explique la divergence que l'on observe à pH > 10.

Un essai est valable lorsque :

- pour un même pression P, la valeur de $E - U_0$ est la même, que le liquide s'écoule de gauche à droite ou de droite à gauche ;

- le rapport $\frac{E - U_0}{P}$ est constant ;

- il n'est pas possible de faire des essais à pH < 2 à cause de la polarisation des électrodes de platine, il faut alors employer des électrodes réversibles Ag - AgCl.

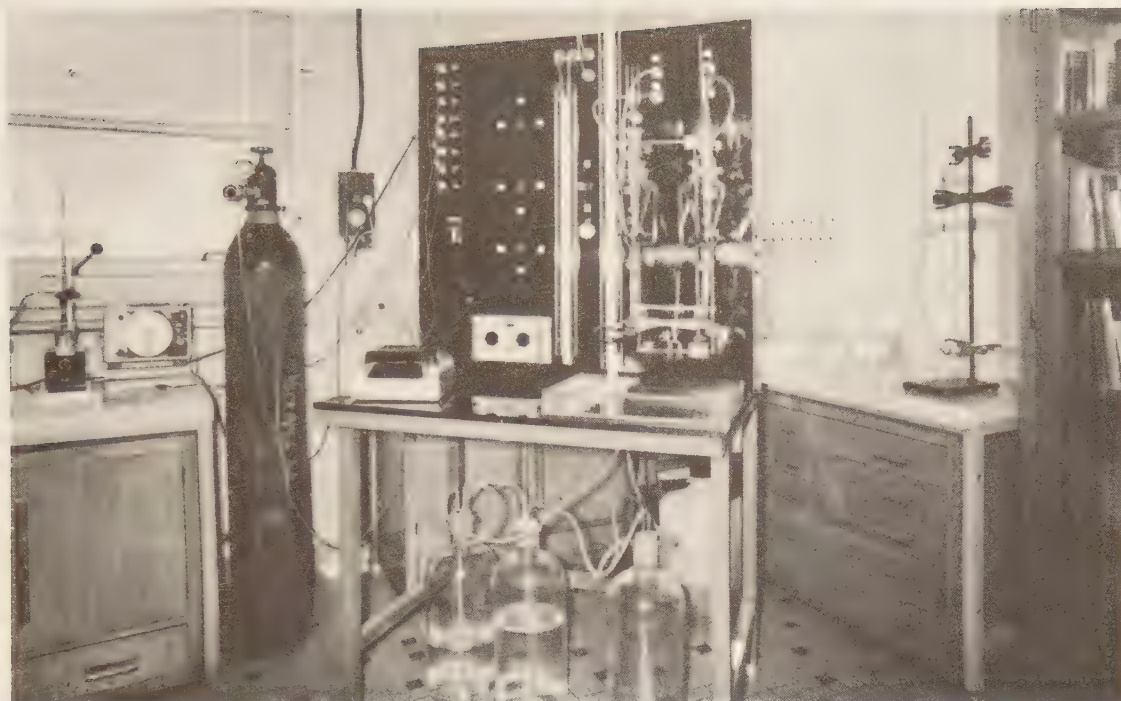


Figure 3. - Appareillage de mesure du potentiel électrocinétique par la méthode du potentiel d'écoulement.



Figure 4. - Appareillage de mesure du paramètre récupération à l'aide du tube Hallimond modifié.

2 - LA MESURE DU TAUX DE RECUPERATION : LE TUBE HALLIMOND

Le paramètre mesuré avec cet appareil de flottation est la récupération : rapport exprimé en pour cent de la quantité flottée à la quantité totale.

a - DESCRIPTION

C'est un appareil de construction extrêmement simple dont la description et le montage sont présentés sur les figures 4 et 5. L'azote est envoyé dans le circuit par un microdétendeur air-liquide GA 2 à faible débit placé sur la tête de la bouteille. Le débit est mesuré par un tube "rota" type L 0,4/23 et la pression par un manomètre à mercure (figures 4 et 5).

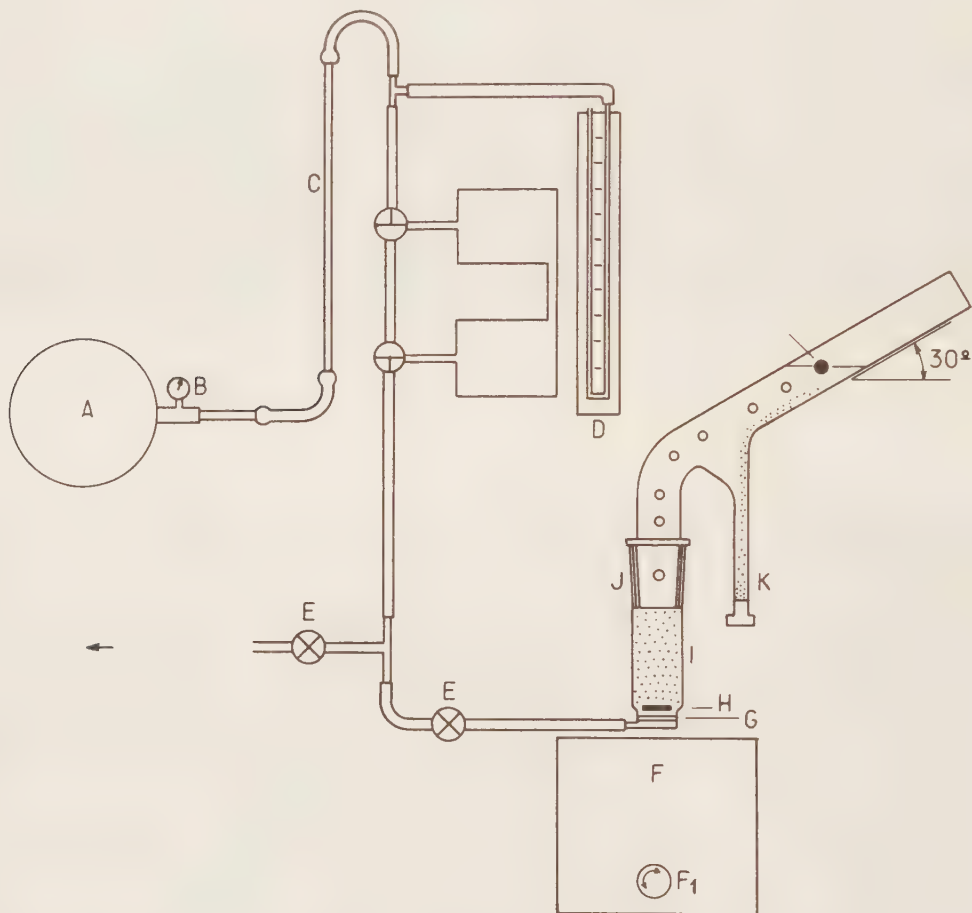


Figure 5. - Schéma de l'appareillage de microflottation : le tube Hallimond modifié.

- | | |
|--|--|
| A : Bouteille d'azote. | G : Fond poreux pyrex n° 4. |
| B : Micromanodétendeur "air liquide" | H : Aimant. |
| C : débitmètre Rota. | I : Solution collectrice. |
| D : Manomètre. | J : Rodage conique 34,5-35. |
| E : Vannes de réglage ou d'arrêt. | K : Tube de recueil des particules flottées. |
| F : Agitateur magnétique. | L : Repère : niveau maximum du liquide. |
| F ₁ : Bouton de variation de vitesse. | |

b - METHODES EXPERIMENTALES

Le produit, 2 à 3 g de minerai, est placé sur le fond poreux du tube. On peut alors, suivant le type d'essai effectué :

- soit remplir le tube jusqu'au repère de la solution collectrice au pH désiré, préparée par ailleurs, conditionner par agitation magnétique pendant le temps voulu, envoyer le gaz dans la cellule Hallimond. Les grains enrobés de collecteur sont entraînés par des bulles qui montent jusqu'à la surface supérieure où elles crèvent, libérant le minerai. Un tube latéral capte les grains et permet de recueillir le minerai flotté. Les produits flottés et non flottés sont filtrés et pesés. Ces conditions d'essais sont celles des courbes de récupération en fonction du pH (chapitre IV-B) :

- . poids de l'échantillon : 3 g,
- . temps de conditionnement avec collecteur : 180 s,
- . temps de flottation : 15 s,
- . débit d'azote : 10 l/h,
- . diamètre intérieur du tube Hallimond : 40 mm,
- . concentration en collecteur : 10^{-4} M/l,
- . porosité du fond poreux : 4.

- soit remplir la partie inférieure du tube jusqu'à la base du rodage de la solution collectrice de concentration et pH donnés. Conditionner un temps t, puis remplir la partie supérieure du tube jusqu'au repère d'une deuxième solution collectrice dont la concentration est égale à la concentration d'équilibre déterminée au préalable par des essais complémentaires (voir p. 34) et flotter comme précédemment. Ces conditions d'essais sont celles des courbes de récupération en fonction de la concentration d'équilibre (chapitre IV-C) :

- . poids de l'échantillon de biotite : 3 g,
- . temps de conditionnement avec collecteur : temps mis pour atteindre la concentration d'équilibre lors des essais complémentaires de mesure de la quantité adsorbée,
- . temps de flottation : 15 s,
- . pH : 5,5,
- . débit d'azote : 10 l/h.

c - POSSIBILITES ET LIMITES D'EMPLOI

Le tube Hallimond permet d'étudier dans des conditions d'expérimentation facilement contrôlables l'aptitude à flotter d'un minéral et les paramètres qui conditionnent la flottation. Il est inutile de chercher une quelconque similitude des résultats avec ceux donnés par les appareils industriels. C'est pourquoi la valeur absolue exacte de la récupération obtenue dans ces conditions a peu d'intérêt. On étudie les variations relatives et le sens de variation du paramètre récupération en fonction de certains paramètres, tels le pH, la concentration et le type de réactif employé. Dans ces conditions les paramètres propres de l'appareil, nature du gaz, porosité du fond, agitation et les paramètres de fonctionnement, débit et pression du gaz, sont fixés arbitrairement et restent constants au cours des diverses mesures.

d - PRECISION

Pour l'ensemble des résultats on peut admettre une précision de 1 %, elle augmente légèrement lorsque la valeur de la récupération est inférieure à 10 %.

3 - LA MESURE DU DEGRE DE FLOCCULATION

La suspension finement divisée (≈ 1 micron) est brassée à l'aide d'un agitateur entraîné par un moteur dans une éprouvette de 500 ml et 48 mm de diamètre. La concentration de la pulpe en solide est de 30 g/l. Après 10 mn d'agitation douce, on retire l'agitateur. Lorsque les particules flocculent, très rapidement le liquide se divise en 2 zones : l'une claire dans la partie supérieure de l'éprouvette, l'autre trouble. La séparation entre ces zones est plus ou moins nette suivant le degré de floculation. L'éprouvette, remplie jusqu'à la cote + 35 cm, possède 2 repères. On prend le temps t, exprimé en secondes, que met la ligne de démarcation pour passer de la cote + 28 cm à la cote + 5 cm. On trace la courbe $t = f(\text{pH})$ (figure 25). Cette méthode d'investigation n'est précise que si l'équilibre solide-solution aqueuse de pH donné est atteint.

4 - LA DETERMINATION DU DEGRE DE RECOUVREMENT - MESURE DE LA CONCENTRATION D'EQUILIBRE PAR LA METHODE DES RESTES

Le degré de recouvrement est le rapport du nombre de particules adsorbées sur la surface sur le nombre total de particules nécessaires à la formation d'une monocouche.

a - METHODE EXPERIMENTALE. - MESURE DE LA QUANTITE ADSORBEE

Dans la partie inférieure du tube Hallimond de volume $v \text{ cm}^3$, on met 3 g de biotite et la solution de chlorure d'alkylamine de concentration connue C_0 exprimée en M/l. A l'aide d'un agitateur magnétique on brasse la pulpe durant le temps t nécessaire à l'obtention de l'équilibre, soit de 1 h à 15 h et plus suivant les cas. On arrête ensuite l'agitation et on dose la concentration d'équilibre C_2 de la solution en prélevant une certaine quantité de liquide. La quantité Q , exprimée en mole/g, de chlorure d'alkylamine adsorbée est :

$$Q = \frac{v}{3 \times 1000} \cdot (C_0 - C_2). \quad (13)$$

Les autres paramètres sont : - pH de la solution aqueuse : $5,5 \pm 0,1$; - température : $20^\circ \text{C} \pm 0,1$.

- Mesure de la concentration C_2 d'équilibre

On mesure la concentration d'équilibre par colorimétrie (Joy *et al.*, 1966) à l'aide du spectrophotomètre électronique Jobin Yvon. Pour ce faire on pipette 20 cm^3 de la solution collectrice de concentration C_2 que l'on mélange dans un tube à 40 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré à 5 % de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$). On agite puis on laisse réagir 10 mn, on ajoute ensuite 20 ml de benzène. Le mélange est de nouveau agité de manière à extraire le complexe amine - chlorure ferrique, on décante, la phase aqueuse se sépare de la phase organique. On prélève 10 ml de cette dernière que l'on mêle à une quantité égale d'alcool éthylique à 1 % de thiocyanate d'ammonium. On mesure la densité optique de ce mélange à $480 \text{ m}\mu\text{m}$ et dans une cuve de 4 cm.

Lorsque la concentration de la solution est telle que la mesure de la densité optique sorte de la zone de mesure, on ne pipette qu'une certaine quantité de la solution et on complète à 20 cm^3 avec de l'eau distillée. Cette méthode donne de meilleurs résultats que celle qui consiste à employer des cuves de 2 cm ou 1 cm. En effet la pente de la droite d'étalonnage diminue, ainsi que la précision sur la mesure de la concentration d'équilibre. Pour mémoire, les valeurs des droites de régression obtenues pour le chlorure d'alkyldodécylamine sont les suivantes :

$$E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{2 \text{ cm}} = 0,1377 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,00332$$

$$E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{1 \text{ cm}} = 0,0788 (10^5 \times C. \text{M/l}) - 0,0750$$

Etalonnage - Précision.

Chaque droite d'étalonnage (figure 6), est déterminée à l'aide de 30 à 40 points en construisant la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

Les résultats sont :

$$\text{Chlorure d'alkyldécylamine} : E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{4 \text{ cm}} = 0,1034 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,0471 \quad (14)$$

$$\text{Chlorure d'alkyldodécylamine} : E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{4 \text{ cm}} = 0,2770 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,0569 \quad (15)$$

$$\text{Chlorure d'alkyltétradécylamine} : E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{4 \text{ cm}} = 0,3122 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,0723 \quad (16)$$

$$\text{Chlorure d'alkylhexadécylamine} : E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{4 \text{ cm}} = 0,2958 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,0623 \quad (17)$$

$$\text{Chlorure d'alkyloctadécylamine} : E_{480 \text{ m}\mu\text{m}}^{4 \text{ cm}} = 0,2395 (10^5 \times C. \text{M/l}) + 0,0194 \quad (18)$$

La précision des mesures est de 2 % pour les chlorures d'amines contenant 12, 14, 16 et 18 carbones et de 4 % pour le chlorure d'alkyldécylamine (figure 6).

b - CALCUL DU NOMBRE D'IONS, EXPRIME EN M/g, NECESSAIRE A LA FORMATION DE LA MONOCOUCHE

Compte tenu de la valeur de l'encombrement de l'ion alkylammonium sur la surface (Ralston *et al.*, 1942 c) soit $35 \text{ \AA}^2$ et de la surface spécifique de la biotite déterminée par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller, $0,78 \text{ m}^2/\text{g}$, on peut calculer la quantité Q_1 en M/g qui correspond à la monocouche.

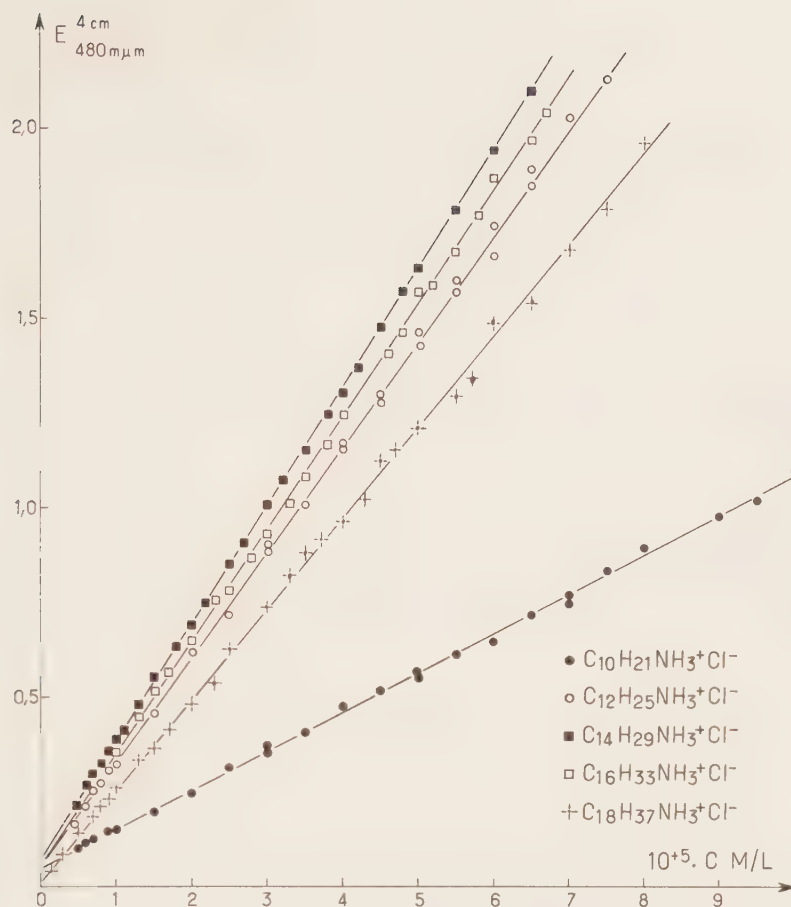


Figure 6. - Courbes d'étalonnage.

$$Q_1 = \frac{1}{35 \times 10^{-16}} \cdot \frac{1}{6,025 \times 10^{23}} \cdot 7.800 = 3,70 \times 10^{-6} \text{ M/g} \quad (19)$$

Le degré de recouvrement θ est alors :

$$\theta = \frac{Q}{Q_1} \quad (20)$$

IV - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - DISCUSSION

A - DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE DES SILICATES

On mesure la variation du potentiel zéta en fonction du pH pour différentes forces ioniques de la solution. L'électrolyte indifférent utilisé est KCl ; pour chaque silicate étudié des essais complémentaires ont montré que quelle que soit la concentration en KCl de la solution, à pH constant, le potentiel zéta ne change pas de signe (voir p. 106).

1 - ECHANTILLONS NATURELS - INFLUENCE DU pH

a - LES TECTOSILICATES

Ils sont formés de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets (Pauling, 1949 ; Eitel, 1954 ; Kern, Bolfa, 1960), de ce fait chaque oxygène appartient à 2 tétraèdres, ce qui conduit à une trame trimensionnelle Si - O, assez ouverte dans laquelle l'empilement des oxygènes est loin d'être compact. C'est la structure du quartz de groupe spatial H_{32} ou $\text{H}_{31}2$. Dans les lacunes importantes de ces trames peuvent se loger des cations de tailles diverses, l'électroneutralité étant alors compensée par substitution de l'ion tétravalent Si par des ions de petit rayon et de valence inférieure à 4. On a alors les feldspaths à squelette silicaté de forme particulière que l'on peut imaginer être dérivée de la trame à deux dimensions de l'apophyllite par mise en commun d'ions oxygène et condensation d'une infinité de feuillets parallèles. Les feldspaths étudiés sont : le microcline de formule structurale $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, l'oligoclase contenant 77 % d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et 10 % d'anorthite [$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$] et le labrador, 42 % d'albite. Ces feldspaths cristallisent dans le système triclinique.

La forme générale des courbes faites en l'absence d'électrolyte de support est la suivante : aux faibles valeurs du pH, le potentiel électrocinétique décroît linéairement en fonction du pH, la pente de la courbe diminue ensuite progressivement jusqu'aux valeurs basiques du pH ou ζ passe par un minimum (figure 7, courbe IV ; figure 8). On peut appliquer à la courbe construite avec $\text{KCl } 10^{-3} \text{ N}$ les mêmes remarques que précédemment de pH 1,5 à 7 tandis que ζ varie de façon linéaire en fonction du pH lorsque la force ionique de la solution est égale ou supérieure à 10^{-2} N .

- Le quartz

Pour les valeurs du pH inférieures à 4 on peut calculer, à partir des courbes expérimentales obtenues, les droites de régression au sens des moindres carrés et déduire le point d'ordonnée $\zeta = 0$ (tableau 4). Les 3 courbes se coupent aux erreurs expérimentales près au même point d'ordonnée nulle et d'abscisse $\text{pH } 1,30 \pm 0,03$ (figure 7). Ce point est donc par définition le point de charge nulle (PCN) du quartz (voir p. 106).

- Les feldspaths

ζ décroît de pH 1,5 aux valeurs basiques du pH. Les courbes effectuées avec du microcline, de l'oligoclase, du labrador sont concourantes au même point d'ordonnée nulle et d'abscisse pH

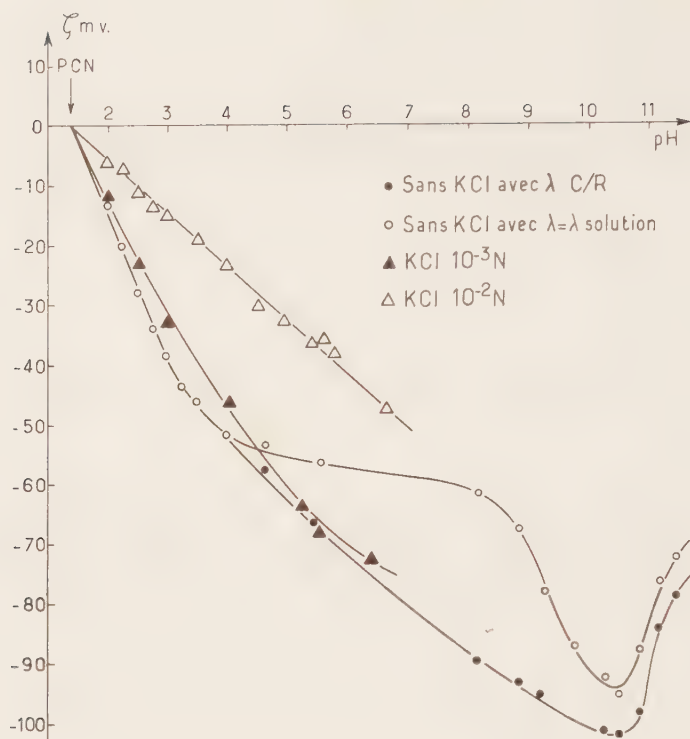


Figure 7. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du quartz en fonction du pH.

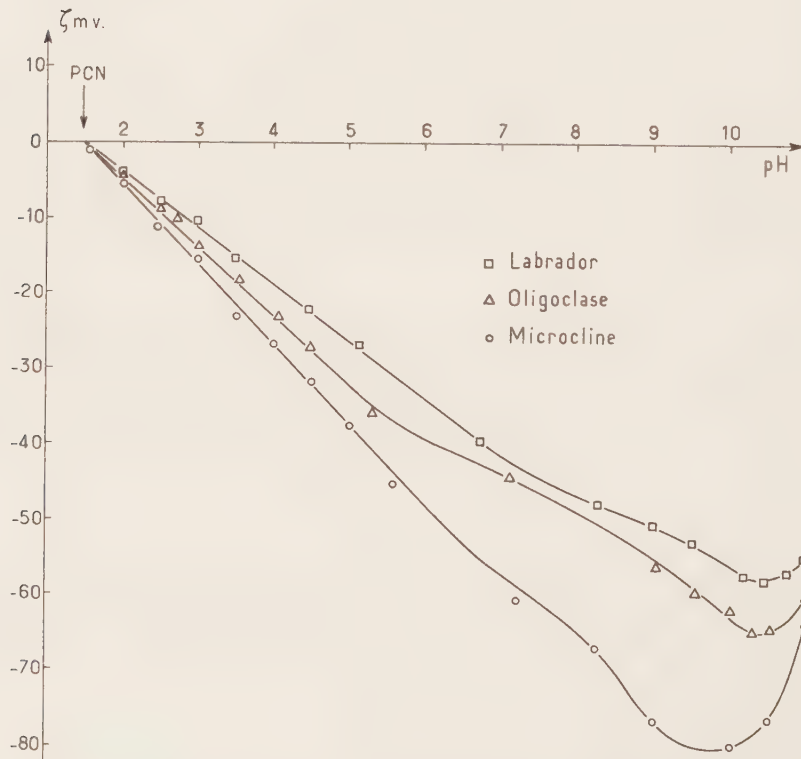


Figure 8. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel zéta des feldspaths en fonction du pH.

1,50 ± 0,05 (figure 8). On constate que, à pH donné, la valeur du potentiel zéta est d'autant plus forte que le feldspath est pauvre en ions Ca^{++} (tableau 4).

TECTOSILICATES	QUARTZ			FELDSPATHS		
				Alcalins	Plagioclases	
	sans KCl	KCl 10^{-3}N	KCl 10^{-2}N	Microcline	Oligoclase	Labrador
PCN localisé par la droite de régression	1,32	1,33	1,28	1,49	1,45	1,54
Pente de la droite de régression	-22,4	-19,6	-8,7	-10,8	-8,5	-7,8
Valeur du pH correspondant au minimum de la courbe $\zeta = f(\text{pH})$	10,35	-	-	9,80	10,30	10,45
Valeur du potentiel électrocinétique au minimum de la courbe $\zeta = f(\text{pH})$	-102,0 mV	-	-	-79,5 mV	-64,2 mV	-58,0 mV

Tableau 4.

b - LES PHYLLOSILICATES

Leur structure résulte de l'assemblage plan d'un infinité de chaînes "pyroxène" ou de rubans "amphibole". La symétrie de cette trame bidimensionnelle silicatée parallèle à (001) est hexagonale, en traçant une maille plane période, le décompte des particules conduit à la formule structurale $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$. On peut placer des ions OH^- au centre des hexagones d'oxygène, on réalise alors un empilement compact d'ions O^{2-} et OH^- .

En mettant deux trames à symétrie pseudo-hexagonale de ce genre avec les ions oxygène et hydroxyle face à face, on crée un certain nombre de lacunes octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} , etc... par remplacement d'un quart des ions Si dans des couches de ce genre par des ions Al^{+++} dans les lacunes tétraédriques, on obtient des couches à charge négative compensée dans le cas de la muscovite et la biotite par de gros cations monovalents. La place qui leur est forcément assignée se situe entre les corsets superposés, les ions potassium, par exemple, se disposent dans les lacunes formées par les anneaux de six ions oxygène de chacune des couches adjacentes. Les cristaux de mica obtenus de cette manière ont la formule structurale $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$: muscovite ; ou $\text{K}(\text{MgFe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$: biotite ; le clivage (001) des phyllosilicates étudiés est parfait et ne contient que des ions oxygène ou potassium.

L'étude effectuée sur la muscovite et la biotite montre que de pH 2 à 11, le potentiel zéta ne change pas de signe et reste négatif. Nous avons néanmoins évalué le point de charge nulle de ces silicates en extrapolant les courbes à pH < 2 et en faisant l'hypothèse que les courbes $\zeta = f(\text{pH})$ gardaient une pente constante.

- La muscovite

Quelle que soit la force ionique de la solution à pH < 4, le potentiel ζ varie de façon linéaire en fonction du pH (figure 9), les pentes des droites sont égales à 7,1 - 6,0 - 5,1 respectivement pour des solutions ne contenant pas d'électrolyte de support ou avec KCl 10^{-3}N et KCl 10^{-2}N , les droites se coupent au point d'ordonnée nulle et d'abscisse pH 0,95 qui, compte tenu de l'hypothèse émise précédemment, peut être assimilé au point de charge nulle de la muscovite.

A pH > 4, ζ décroît jusqu'à pH 10,4 où sa valeur est égale à - 76,0 mV, puis croît ensuite.

- La biotite

Lorsque la force ionique de la solution est égale à 10^{-2}N , ζ varie linéairement en fonction du pH (figure 10). La droite de régression au sens des moindres carrés a pour expression $\zeta = - 4,86 \text{ pH} + 1,97$. A pH < 3,5 les trois droites sont confondues. Le point de charge nulle se situe à pH 0,41.

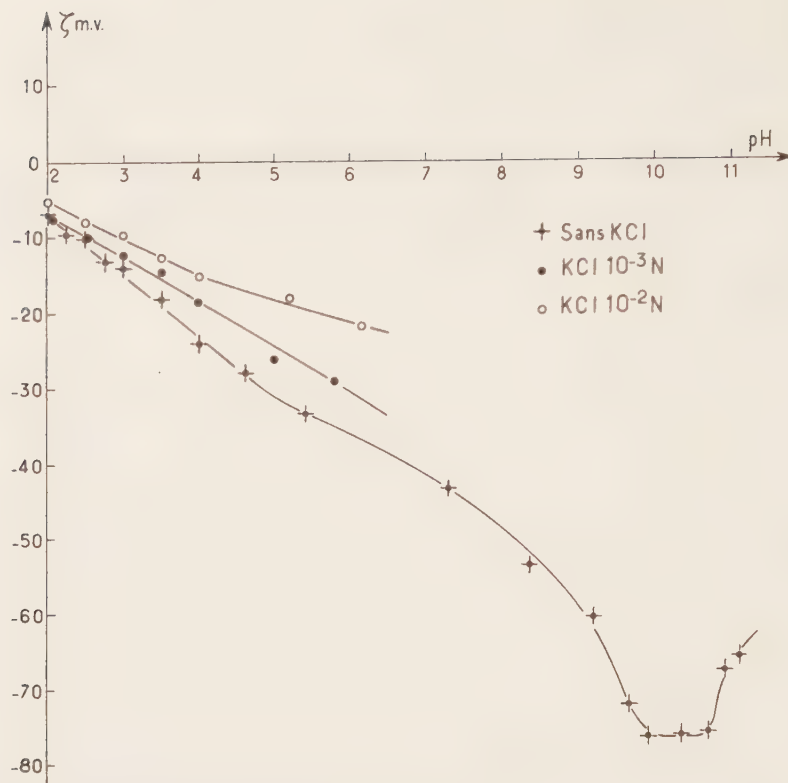


Figure 9. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique de la muscovite en fonction du pH.

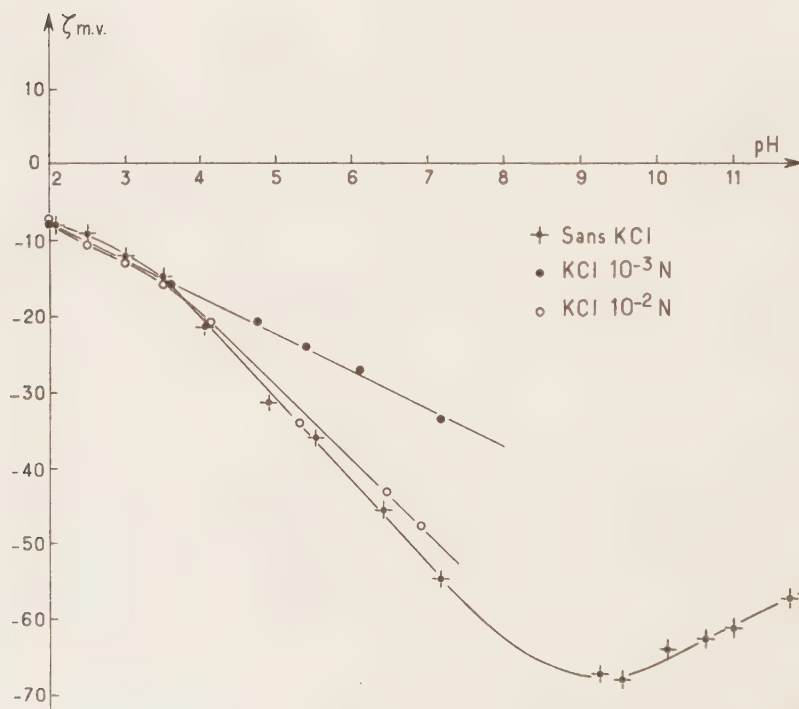


Figure 10. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique de la biotite en fonction du pH.

La courbe faite sans KCl montre que ζ décroît en fonction du pH jusqu'à 9,5 où le potentiel électrocinétique passe par un minimum dont la valeur est - 66,5 mV.

c - LES INOSILICATES

- L'augite

Ils résultent de l'association de tétraèdres SiO_4 en file, la chaîne possède une période de 5,2 Å s'étendant sur deux tétraèdres. La formule structurale est $(\text{SiO}_3)_2^{4-}$. Deux types de cations compensent la charge du radical précédent ; soit de gros cations tels Ca^{++} , Na^+ ou des cations de taille moyenne tels Fe^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} . La substitution isomorphique de l'ion Si^{4+} par l'ion Al^{3+} donne les pyroxènes du type augite qui cristallisent dans le système monoclinique.

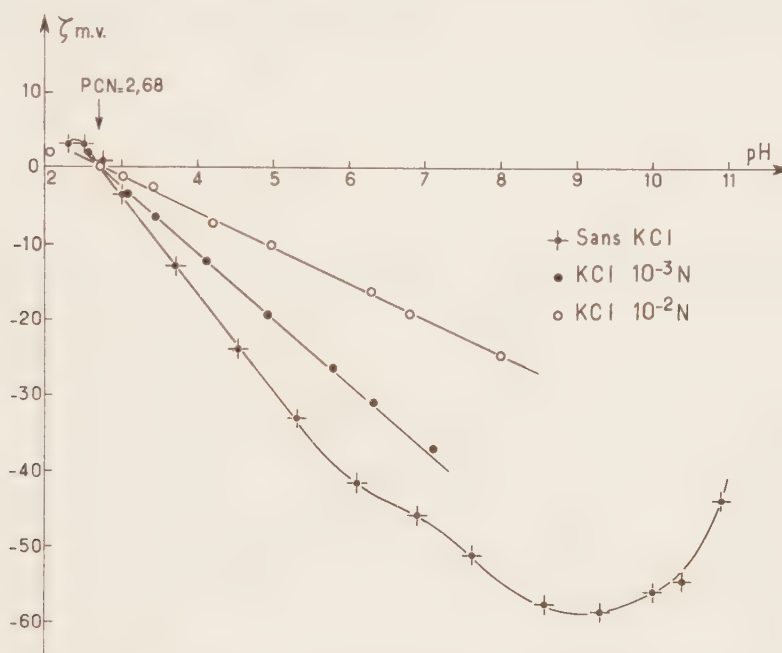


Figure 11. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du pyroxène en fonction du pH.

Les courbes de variation du potentiel électrocinétique (figure 11) en fonction du pH montrent que ζ est positif à $\text{pH} < 2,68$, nul à $\text{pH} \approx 2,68$, négatif aux valeurs supérieures du pH. Le tableau 5 résume les principaux résultats obtenus sur de l'augite.

	sans KCl	KCl 10^{-3} N	KCl 10^{-2} N
dans les zones de pH où la variation de ζ est linéaire. Equation de la courbe $\zeta = f(\text{pH})$	$2,5 < \text{pH} < 5,9$ $\zeta = -11,1 \text{ pH} + 29,7$	$2,5 < \text{pH} < 7$ $\zeta = -8,6 \text{ pH} + 23,0$	$2,5 < \text{pH} < 8$ $\zeta = 4,6 \text{ pH} + 12,4$
Valeurs du pH correspondant à $\zeta = 0$	2,67	2,67	2,69
Coordonnées du maximum à pH acide	pH = 2,4 $\zeta = +3,8 \text{ mV}$	-	-
Coordonnées du minimum à pH basique	pH = 9,0 $\zeta = -68,7 \text{ mV}$	-	-

Tableau 5

Le point de charge nulle de l'échantillon d'augite utilisé se situe donc à $\text{pH } 2,68 \pm 0,01$.

d - LES CYCLOSILICATES (ANNEAUX A SIX TETRAEDRES)

- Le béryl

La structure du béryl est déterminée par la présence de groupes annulaires hexagonaux formés par association de motifs tétraédriques SiO_3^{2-} . Ces groupes anioniques laissent entre eux des vides tétraédriques et octaédriques. Dans les premiers se logent les ions béryllium, dans les seconds les ions aluminium. D'après la règle de partage des charges, il s'ensuit que chaque oxygène non lié à 2 Si a un voisin Si, un voisin Be et un Al. La formule structurale est alors $(\text{SiO}_3)_6 \text{Al}_2\text{Be}_3$. Cette structure comprend de larges canaux senaires formés par l'empilement de motifs annulaires dans lesquels peuvent se loger des ions comme Li^+ , Cs^+ , Na^+ , OH^- , F^- , etc... Le béryl est hexagonal du groupe spatial P 6/mcc, très dur et n'ayant pas de plan de clivage, il présente des faces quelconques lorsqu'on le brise. Toutes les faces étant également probables, il y a donc beaucoup plus de faces contenant Si et O que de faces contenant Be et Al.

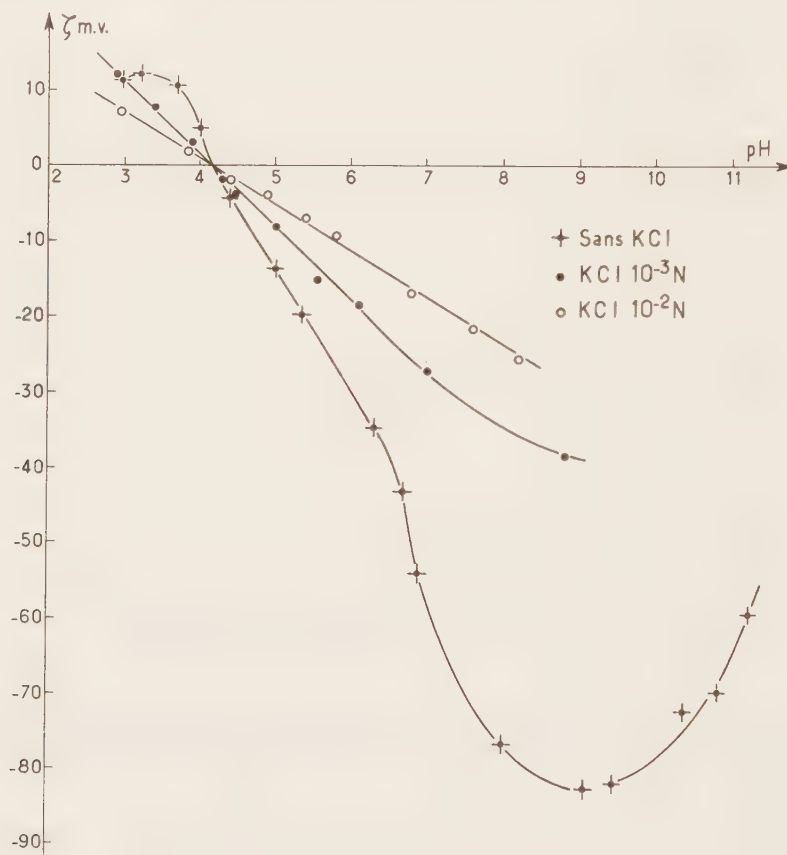


Figure 12. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du béryl en fonction du pH,

Les courbes de variation du potentiel zéta en fonction du pH (figure 12) montrent que ζ est positif à $\text{pH} < 4,15$, négatif pour les valeurs supérieures et cela quelle que soit la force ionique de la solution. La courbe faite sans KCl a un maximum à pH 3,2 et un minimum à pH 9,0. Lorsque la force ionique de la solution est égale à 10^{-3} N et 10^{-2} N, la variation de ζ dans une zone limitée du pH est linéaire (tableau 6).

	sans KCl	KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N
Zones de pH où la variation de zéta est linéaire. Equation de la droite de régression.	4,1 < pH < 6,5 $\zeta = -15,72 \text{ pH} + 64,81$	2,9 < pH < 7,0 $\zeta = -9,80 \text{ pH} + 40,9$	2,9 < pH < 8 $\zeta = -6,18 \text{ pH} + 25,58$
Valeurs du pH correspondant à $\zeta = 0$	4,12	4,17	4,14
Coordonnées du maximum à pH acide	pH 3,2 $\zeta = +12,3 \text{ mV}$		
Coordonnées du minimum à pH basique	pH 9,0 $\zeta = -82,0 \text{ mV}$		

Tableau 6

Le point de charge nulle du béryl est donc $\text{pH } 4,15 \pm 0,03$.

e - LES NESOSILICATES

Ces silicates se caractérisent par des flots de tétraèdres indépendants de formule $(\text{SiO}_4)^{4-}$, ces ions étant liés entre eux par des cations. Ils se subdivisent en plusieurs groupes structuraux suivant la taille des cations qui entrent en jeu. Les essais ont été effectués sur le grenat, le zircon et le disthène.

- Le grenat

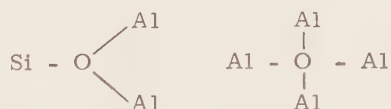
Le grenat a pour formule structurale $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$, où R^{2+} est un cation bivalent tel Ca^{2+} (0,99 Å), Mn^{2+} , Fe^{2+} (0,66 Å) et R^{3+} , un cation trivalent toujours petit, Fe^{3+} (0,64 Å), Al^{3+} , Ti^{3+} . Les ions bivalents sont octacoordonnés et les ions trivalents sont logés dans les cavités tétraédriques de l'oxygène. L'entourage des ions R^{2+} par huit oxygènes n'est pas celui d'un cube mais de deux sphénoèdres. Chaque ion oxygène est lié, selon la règle de partage des charges, à 1 Si^{4+} , 1 R^{3+} et 2 R^{2+} . La structure comprend 8 molécules par maille. Le réseau est cubique centré.

- Le zircon

Le zircon a pour formule structurale SiO_4Zr , l'ion Zr^{4+} (0,78 Å) a la coordinance 8 ; chaque ion zirconium est entouré de la même manière que les ions bivalents du type structural grenat et les 8 ions oxygène proviennent de 8 tétraèdres SiO_4 différents ; chaque oxygène est lié à 1 Si^{4+} et 2 Zr^{4+} . La symétrie est quadratique.

- Le disthène

Il existe dans cette famille un ensemble de silicates à tétraèdres indépendants contenant des ions oxygène non liés au silicium. Ces silicates appelés néso-silicates possèdent des polyèdres anioniques supplémentaires. Le représentant de cette famille étudiée est le disthène de formule structurale $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}(\text{SiO}_4)$. Le clivage (100) est parfait, il correspond à l'existence de plans structuraux parallèles à (100) formés de chaînes d'octaèdres d'oxygène, ayant leurs arêtes en commun et contenant en leur centre un atome d'aluminium. Ces différents plans structuraux sont liés entre eux par des tétraèdres SiO_4 n'ayant que leurs sommets en commun avec les octaèdres. Il existe deux types d'ions oxygène, un premier lié au silicium, l'autre non. La règle de partage des charges se vérifie parfaitement par les 2 types d'oxygène :



Le disthène cristallise dans le système triclinique.

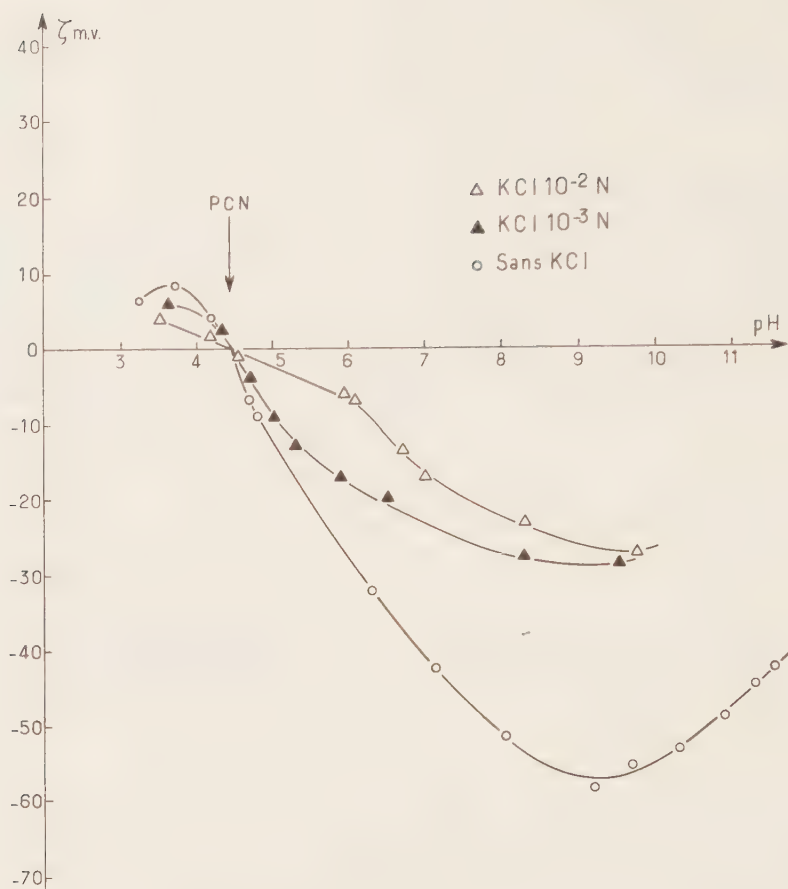


Figure 13. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du grenat en fonction du pH.

Les figures 13, 14 et 15 montrent la variation du potentiel électrocinétique du grenat, zircon et disthène en fonction du pH. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 7. On constate comme précédemment que ζ diminue en valeur absolue, à pH constant, lorsque la force ionique de la solution augmente et que les courbes effectuées sans électrolyte de support présentent toutes un maximum à pH acide et un minimum à pH basique.

	NESOSILICATES						NESOSUBSILICATES		
	Grenat			Zircon			Disthène		
	sans KCl	KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N	sans KCl	KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N	sans KCl	KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N
Valeurs du pH correspondant à $\zeta = 0$	4,45	4,42	4,44	5,78	5,80	5,76	6,20	6,23	6,22
coordonnées du maximum à pH acide	pH 3,70 $\zeta = + 8,6$ mV			pH 3,70 $\zeta = + 44,5$ mV			pH 3,5 $\zeta = + 43,0$ mV		
coordonnées du minimum à pH basique	pH 9,20 $\zeta = - 56,7$ mV			pH 10,35 $\zeta = 87,0$ mV			pH 10,20 $\zeta = 59,8$ mV		

Tableau 7

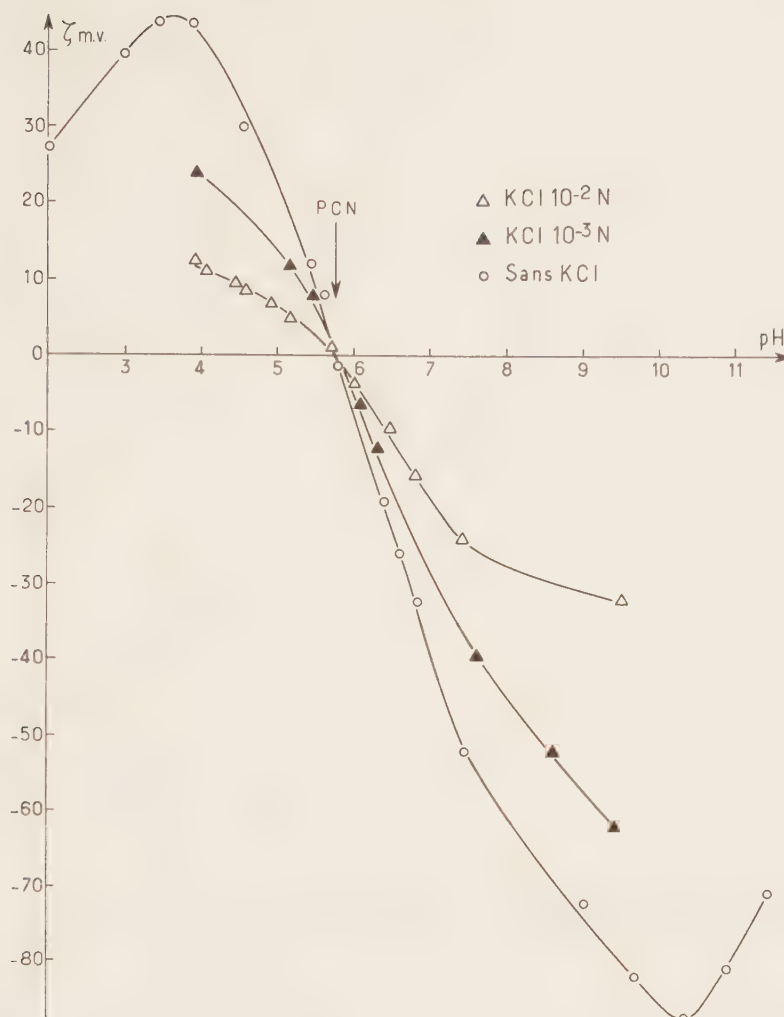


Figure 14. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du zircon en fonction du pH.

Compte tenu des valeurs énumérées ci-dessus le point de charge nulle est :

pH = $4,43 \pm 0,02$ pour le grenat,
 pH = $5,78 \pm 0,02$ pour le zircon,
 pH = $6,21 \pm 0,02$ pour le disthène.

2 - INFLUENCE DU TRAITEMENT ACIDE DES SURFACES

Le traitement acide des échantillons provoque :

a) le déplacement du point de charge nulle. Le point de charge nulle des phyllosilicates et des tectosilicates se déplace vers les valeurs de pH moins acides.

Pour tous les autres silicates, la variation se fait toujours vers des valeurs plus faibles du pH.

b) la modification des coordonnées du minimum et du maximum des courbes $\zeta = f(\text{pH})$.

Le minimum de la courbe se situe à des valeurs plus faibles du pH ; parallèlement le potentiel électrocinétique croît en valeur absolue, sauf en ce qui concerne le grenat.

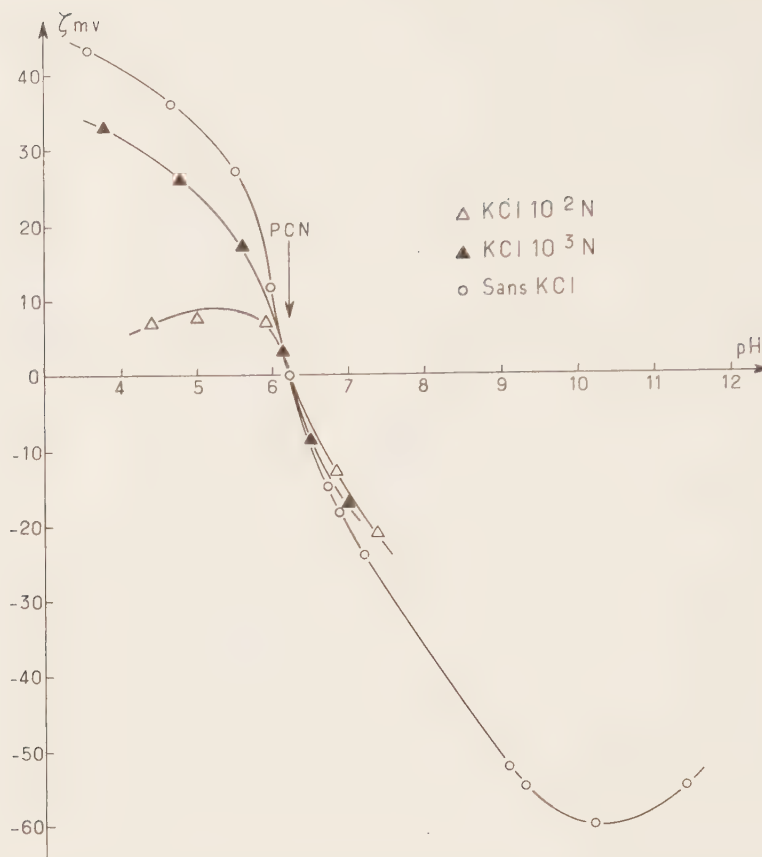


Figure 15. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du disthène en fonction du pH.

c) ces modifications sont plus importantes lorsque le traitement est fait à chaud (tableaux 1 et 8).

a - TRAITEMENT A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE A CHAUD

- Les tectosilicates

Le point de charge nulle (PCN) du quartz varie de pH 1,30 à 1,41, les pentes des différentes courbes diminuent après le lavage acide. Le point de charge nulle des feldspaths ne subit pas de variation notable, sauf en ce qui concerne l'oligoclase. Par contre la pente de la droite qui représente la partie linéaire des courbes $\zeta = f(\text{pH})$ passe de

- 10,8 à - 13,3 pour le microcline,
- 8,5 à - 17,6 pour l'oligoclase,
- 7,8 à - 16,3 pour le labrador.

Les feldspaths plagioclases sont donc plus sensibles au lavage acide de leur surface que les feldspaths potassiques du type microcline.

On note néanmoins que le point de charge nulle des tectosilicates n'est pas modifié de façon notable par le traitement acide, mais que la forme des courbes changent (figures 16 et 17), ce qui traduit une modification importante de la surface.

- Les nésosilicates

Le pH correspondant au point de charge nulle passe de :

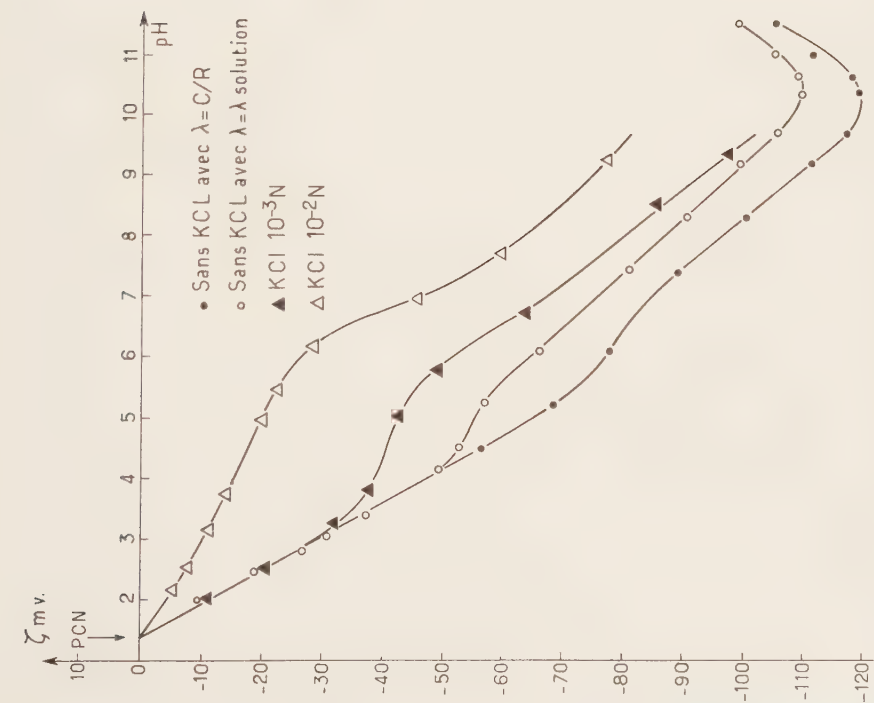


Figure 16. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du quartz en fonction du pH, après lavage acide de la surface.

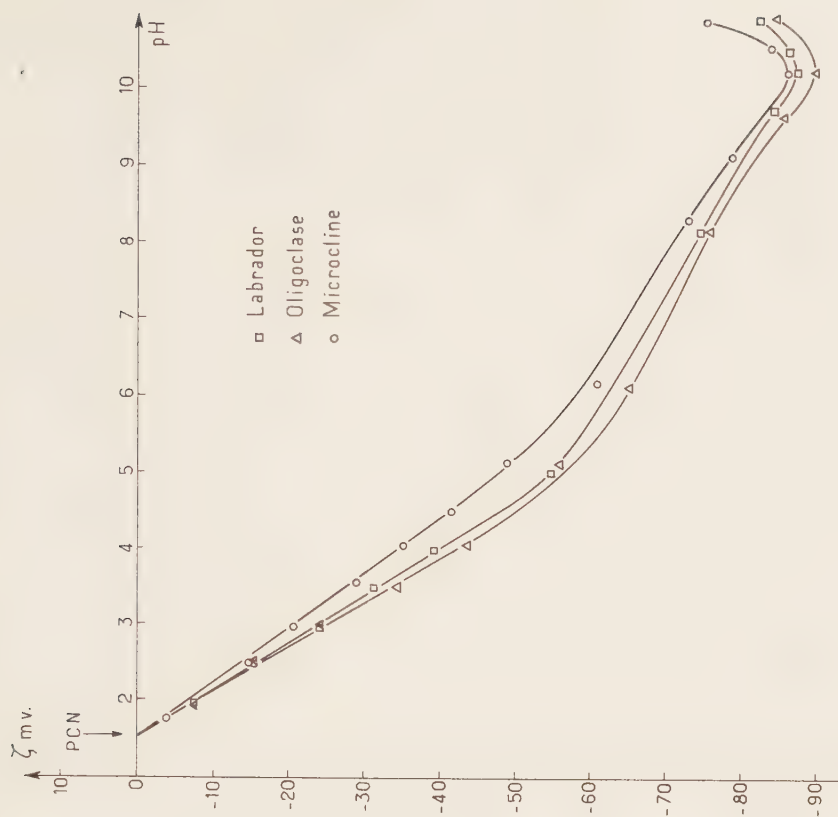


Figure 17. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel zéta des feldspaths en fonction du pH après lavage acide.

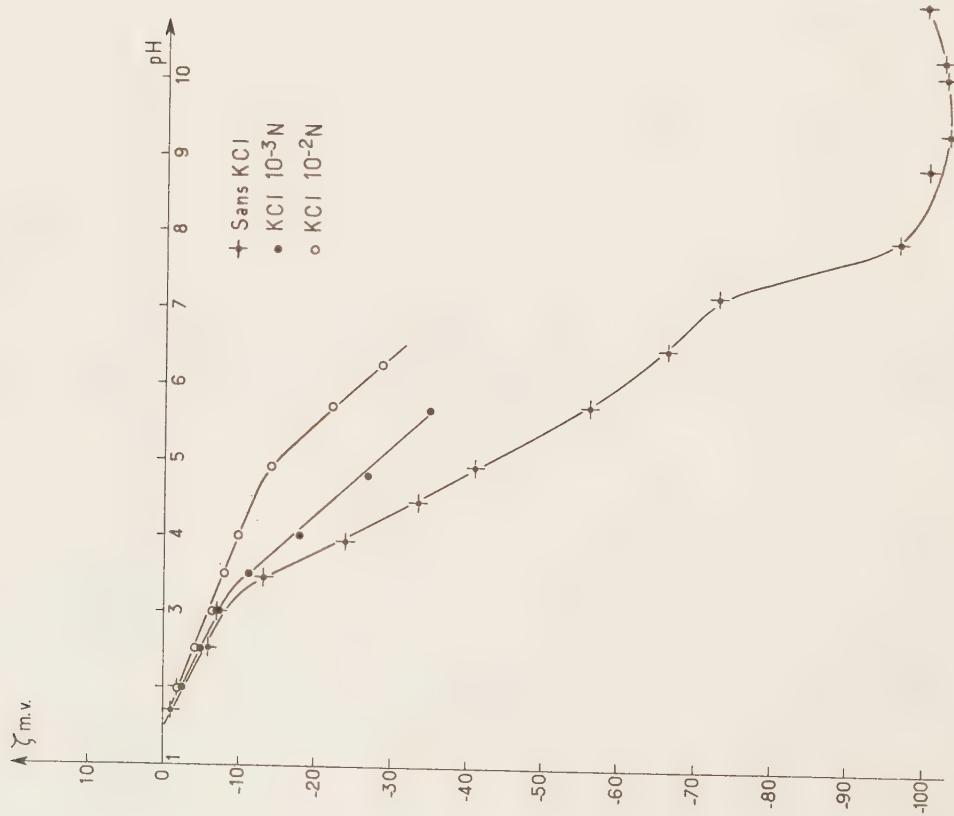


Figure 18. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide de la muscovite.

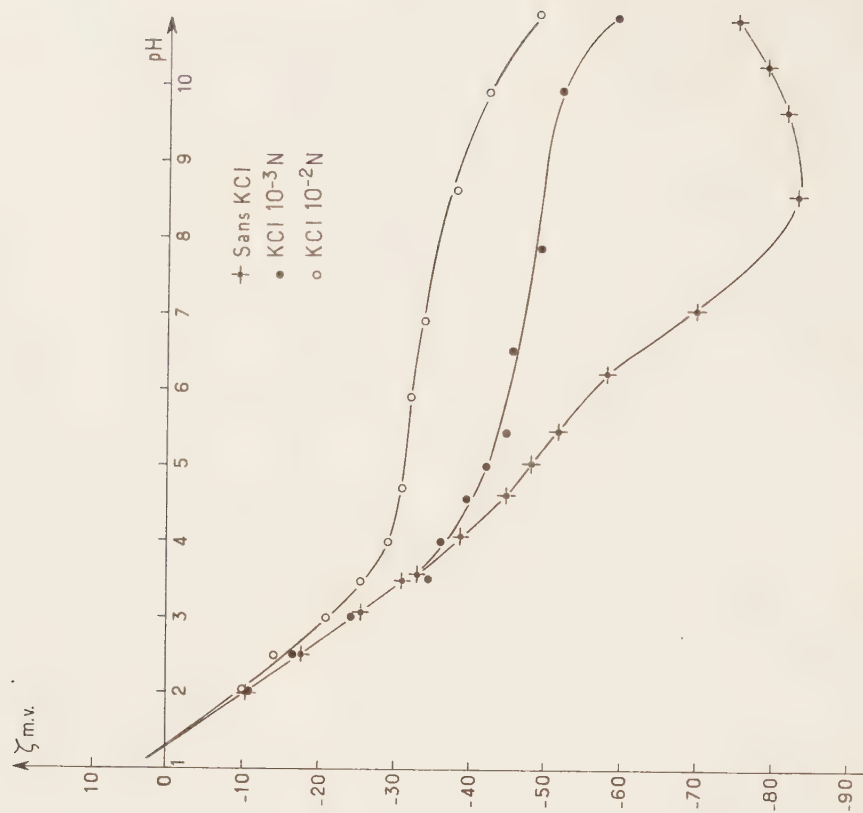


Figure 19. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide de la biotite.

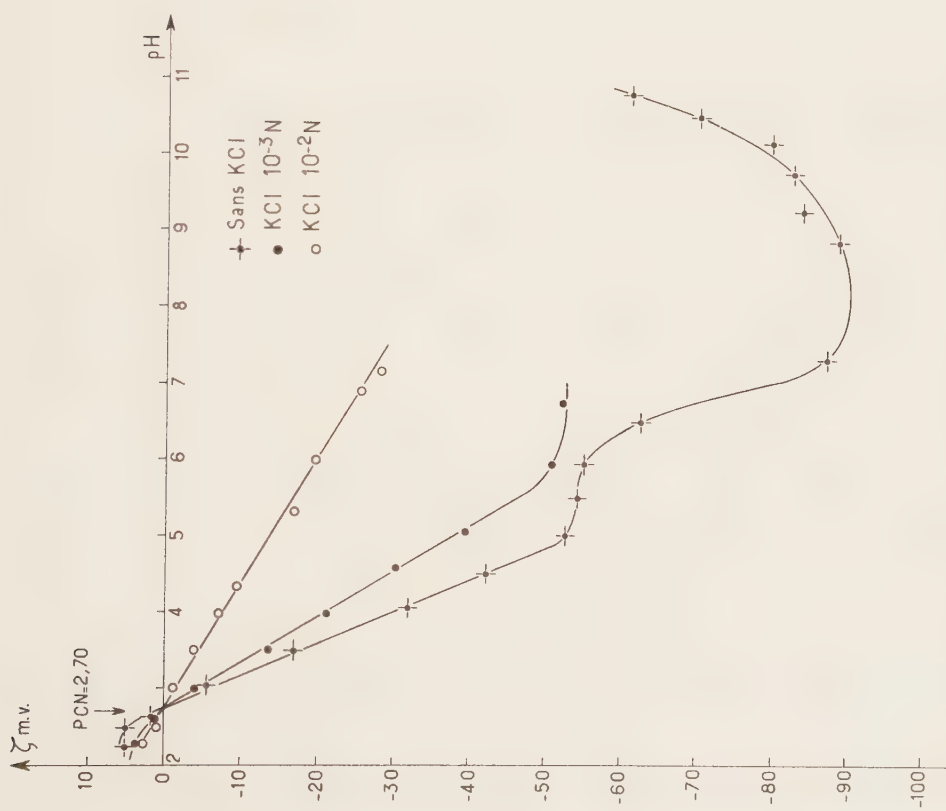


Figure 20. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide du pyroxène.

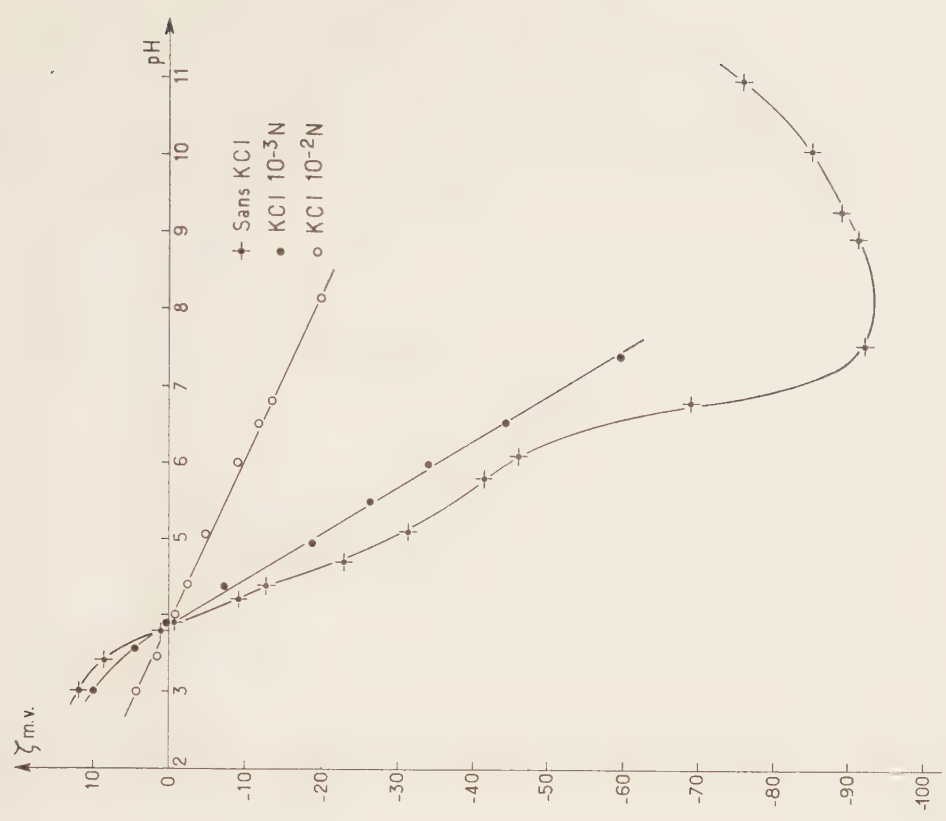


Figure 21. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide du béryl.

- pH 4,43 à pH 2,20 pour le grenat,
- pH 5,78 à pH 4,70 pour le zircon,
- pH 6,21 à pH 5,20 pour le disthène.

La variation se fait toujours dans le même sens, c'est-à-dire vers les valeurs de pH plus acide. Le minéral le plus facilement altérable, le grenat, donne la variation la plus importante du point de charge nulle (figures 22 à 24).

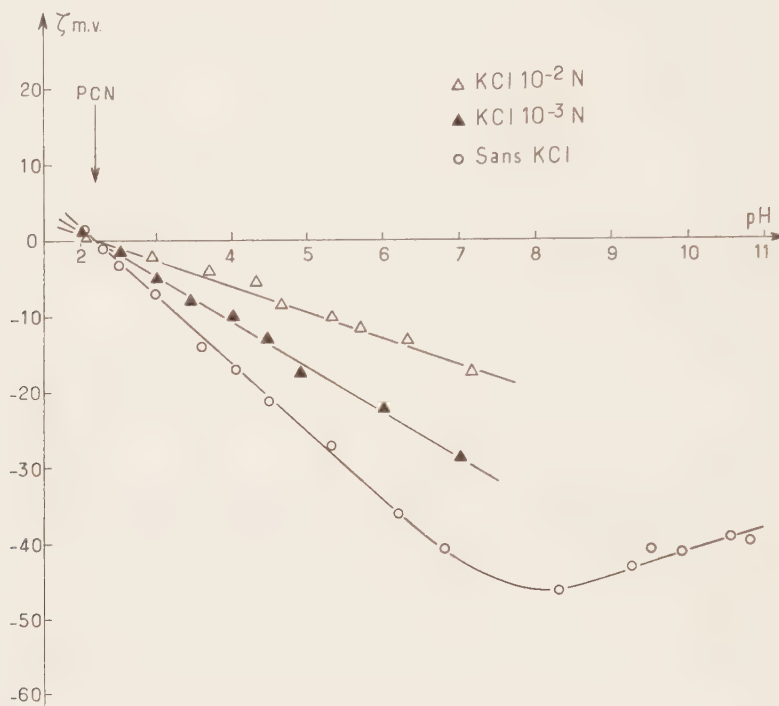


Figure 22. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du grenat.

b - TRAITEMENT A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE A FROID

Ce traitement a été appliqué au béryl dont la valeur du pH correspondant au point de charge nulle est passée de pH 4,15 à pH 3,82 (figures 12 et 21).

c - TRAITEMENT A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE 1 N A CHAUD

La muscovite et la biotite ont été lavées durant 1 heure à l'acide chlorhydrique normal à chaud, ce type de traitement provoque des variations très importantes du point de charge nulle des phyllosilicates, la valeur du pH correspondante passe de :

- pH 0,95 à pH 1,55 pour la muscovite,
- pH 0,41 à pH 1,55 pour la biotite.

Alors que la courbe $\zeta = f(\text{pH})$ ne présente aucun changement brusque de pente à $\text{pH} < 5$ dans le cas de la muscovite (figures 9 et 18), après lavage les courbes effectuées sans KCl ou $\text{KCl } 10^{-3} \text{ N}$ montrent toutes un changement de pente à pH 3,2. Avec $\text{KCl } 10^{-3} \text{ N}$, ce changement de pente intervient à pH 4,9.

Dans le cas de la biotite ce phénomène s'inverse (figures 10 et 19), après lavage acide la biotite se comporte presque comme un silicate de type tectosilicate.

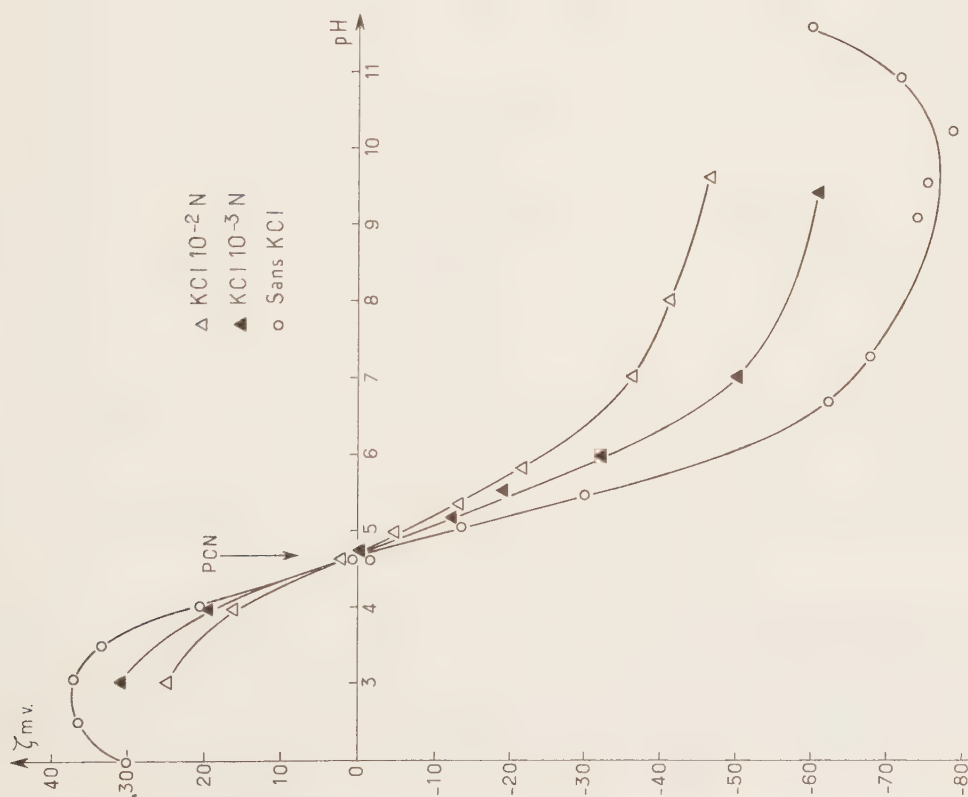


Figure 23. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du zircon.

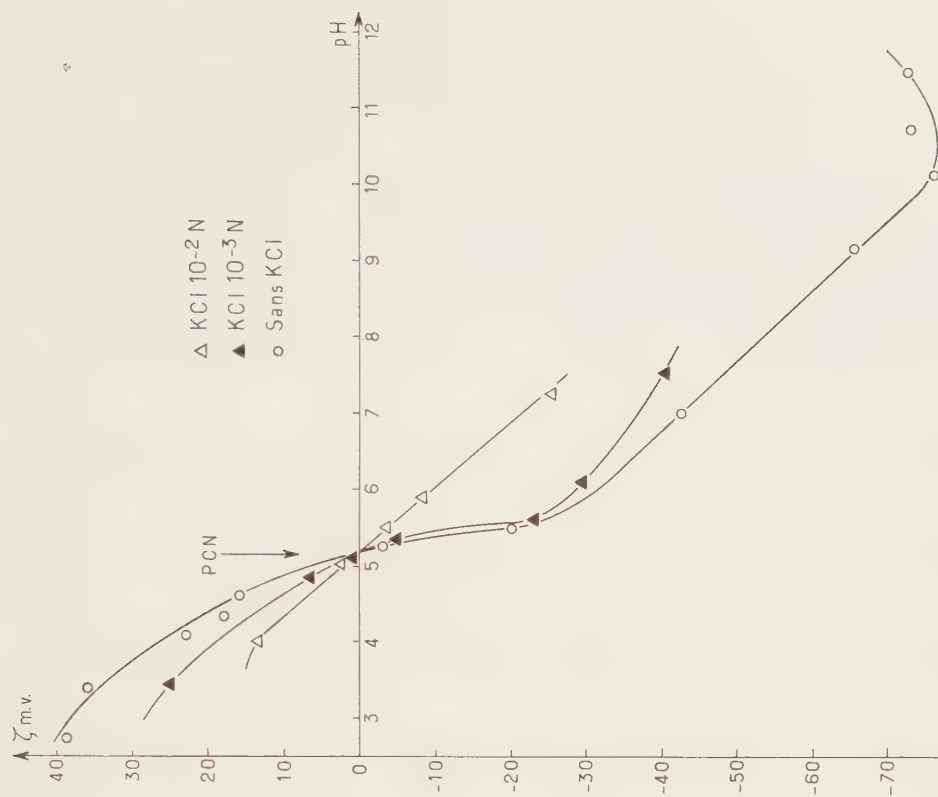


Figure 24. - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du disthène.

d - TRAITEMENT A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE 1 N A FROID

Il ne provoque aucune variation du point de charge nulle de l'augite (figure 20).

3 - VERIFICATION DU POINT DE CHARGE NULLE DU ZIRCON

La stabilité d'une suspension de fines particules dépend de l'interaction électrostatique entre les particules et de la probabilité qu'ont deux particules de se réunir pour former un doublet. En l'absence d'adsorption spécifique au point de charge nulle, le degré de floculation des particules doit être maximum ; inversement, pour un pH donné, le degré de dispersion est d'autant meilleur que le potentiel zéta est élevé.

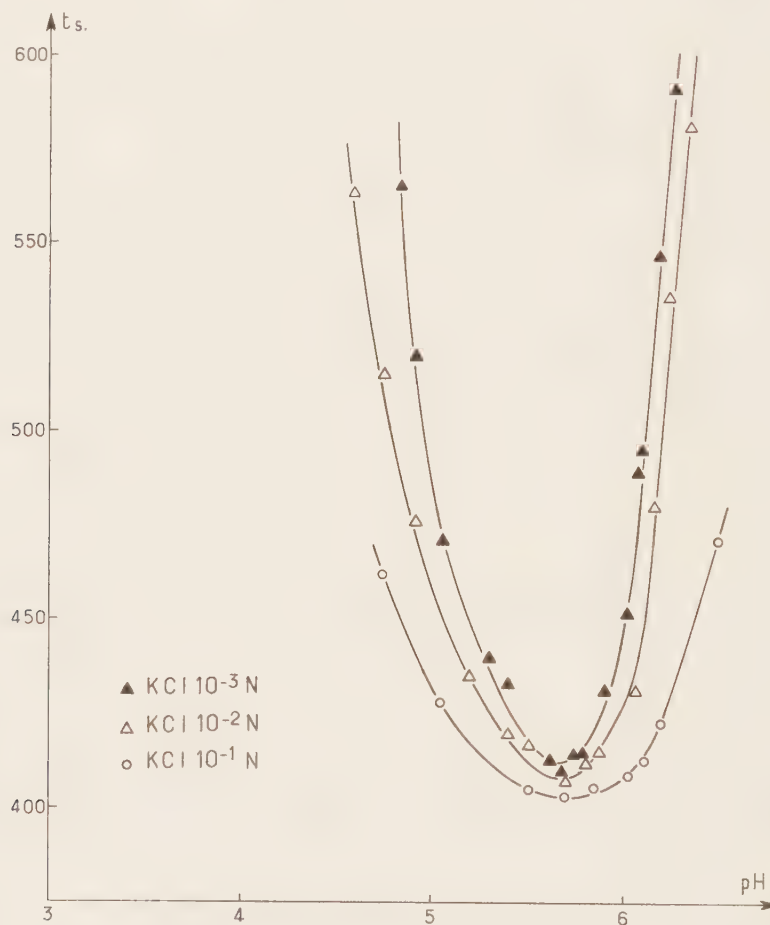


Figure 25. - Charge de surface et floculation : recherche du maximum de degré de floculation.

Les essais de détermination du pH correspondant au maximum du degré de floculation (voir p. 33) ont été faits sur l'échantillon de zircon (figure 25), et avec des solutions de KCl 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} N. Les courbes passent par un minimum à $\text{pH } 5,7 \pm 0,1$, et sont d'autant plus évasées que la force ionique de la solution est plus forte. L'accroissement de celle-ci provoque la compression de la double couche, le potentiel ζ diminue (figure 14) : la floculation est alors meilleure puisque les forces d'interaction électrostatiques sont plus faibles. Il existe une bonne concordance entre la valeur du point de charge nulle déterminée par la méthode du potentiel d'écoulement : $\text{pH } 5,8 \pm 0,1$ et celle donnée par les courbes de floculation $\text{pH } 5,7 \pm 0,1$.

GROUPE	MINERAL	STRUCTURE	N° des figures	PCN pH	AVANT TRAITEMENT ACIDE					
					Sans KCl				KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N
					Coordonnées du maximum	Coordonnées du minimum	Zone de pH où la variation de zéta est linéaire	Pente de la droite de régression	Pente de la droite de régression	Pente de la droite de régression
Tectosilicates	Quartz	SiO ₂	7	1,30	-	pH 10,35 ζ = - 102,0 mV	1,3 - 3,5	- 22,4	- 19,6	- 8,7
	Microcline	K(AlSi ₃ O ₈)	8	1,50	-	pH 9,80 ζ = - 79,5 mV	1,5 - 5,5	- 10,8	-	-
	Oligoclase	Na(AlSi ₃ O ₈) Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	8	1,45	-	pH 10,30 ζ = - 64,2 mV	1,5 - 5,5	- 8,5	-	-
	Labrador	Idem	8	1,54	-	pH 10,45 ζ = - 58,0 mV	1,5 - 7,0	- 7,8	-	-
Phyllosilicates	Muscovite	K Al ₂ (OH, F) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)	9	0,95	-	pH 10,4 ζ = - 76,0 mV	pH 5,0	- 7,1	- 6,0	- 5,1
	Biotite	K(Mg, Fe, Mn) ₂ (OH, F) ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)	10	0,41	-	pH 9,5 ζ = - 66,5 mV	4 < pH < 7 pH < 4	- 11,0 - 4,9	- 9,8 - 4,9	- 4,9
Inosilicates	Augite	R R' (SiO ₄) ₂ R = Ca, Na R' = Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	11	2,68	pH 2,4 ζ = + 3,8 mV	pH 9,0 ζ = - 68,7 mV	2,5 < pH < 5,9	- 11,1	- 8,6	- 4,6
Cyclosilicates	Béryl	Al ₂ Be ₃ (Si ₆ O ₁₈)	12	4,15	pH 3,2 ζ = + 12,3 mV	pH 9,0 ζ = - 82,0 mV	4,1 < pH < 6,5	- 15,7	- 9,8	- 6,2
Néosilicates	Grenat	Ca ₃ (Fe, Al) ₂ (SiO ₄) ₃	13	4,43	pH 3,7 ζ = + 8,6 mV	pH 9,2 ζ = - 56,7 mV	-	-	-	-
	Zircon	ZrSiO ₄	14	5,78	pH 3,7 ζ = + 44,5 mV	pH 10,35 ζ = - 87,0 mV	-	-	-	-
Néso-subsilicates	Disthène	Al ^{IV} Al ^{VI} O(SiO ₄)	15	6,21	pH 3,5 ζ = + 43,0 mV	pH 10,20 ζ = - 59,8 mV	-	-	-	-

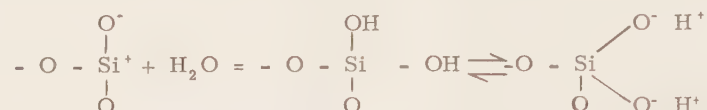
MINERAL	MODE DE TRAITEMENT	N° des figures	PCN pH	Sans KCl				KCl 10 ⁻³ N	KCl 10 ⁻² N	Δ pH pH _{après} - pH _{avant}
				Coordonnées du maximum	Coordonnées du minimum	Zone de pH où la variation de zéta est linéaire	Pente de la droite de régression	Pente de la droite de régression	Pente de la droite de régression	
Quartz	HCl concentré et chaud 1 h	16	1,41	-	pH 10,25 ζ = - 120 mV	5 < pH	- 18,2	- 18,0	- 7,3	+ 0,11
Microcline	HCl concentré et chaud 1 h	17	1,45	-	pH 10,25 ζ = - 85,6 mV	4,5 < pH	- 13,3	-	-	- 0,05
Oligoclase	HCl concentré et chaud 1 h	17	1,59	-	pH 10,25 ζ = - 89,6 mV	4,5 < pH	- 17,6	-	-	+ 0,14
Labrador	HCl concentré et chaud	17	1,55	-	pH 10,25 ζ = - 87,0 mV	4,5 < pH	- 16,3	-	-	-
Muscovite	HCl 1 N à chaud 1 h	18	1,55	-	pH 9,6 ζ = 103,0 mV	3,2 < pH < 6,0 pH < 3,2	- 18,5 - 5,6	- 5,0	- 4,1	+ 0,60
Biotite	HCl 1 N à chaud 1 h	19	1,15	-	pH 8,75 ζ = - 83,2 mV	pH < 4,0	- 13,5	- 13,5	- 10,8	+ 0,74
Augite	HCl 1 N à froid 1 h	20	2,70	pH 2,35 ζ = + 6,0 mV	pH 8,25 ζ = - 90,5 mV	pH < 5,0	- 23,7	- 16,3	- 6,4	-
Béryl	HCl concentré à froid 1 h	21	3,82	pH 2,75 ζ = + 13,0 mV	pH 8,0 ζ = - 93,6 mV	3,5 < pH < 5,0	- 25,8	- 16,2	- 4,2	- 0,33
Grenat	HCl concentré et chaud	22	2,20	-	pH 8,0 ζ = - 46,0	pH < 7	- 9,0	- 6,3	- 3,6	- 2,23
Zircon	HCl concentré et chaud	23	4,70	pH 2,85 ζ = + 37,8 mV	pH 10,0 ζ = - 76,5 mV	-	-	-	-	- 1,08
Disthène	HCl concentré et chaud	24	5,20	pH 2,75 ζ = + 39,0 mV	pH 10,6 ζ = - 76,5 mV	-	-	-	-	- 1,01

Tableau 8. - Tableau récapitulatif

4 - DISCUSSION

a - ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE

Les résultats énumérés précédemment montrent que suivant les conditions du pH, le quartz et les silicates immergés dans une solution aqueuse acquièrent une charge superficielle. L'importance et le signe de cette charge superficielle sont fonction de la concentration des H^+ et OH^- dans la solution. En effet, pour un minéral donné, les courbes représentent la variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH passent toutes par le même point de l'axe des pH, et ce, quelle que soit la force ionique de la solution en électrolyte indifférent. Le mécanisme d'apparition de la charge de surface consiste, suivant Carman (1940) et Iler (1955) (voir p. 111), en une hydratation de la surface contemporaine de l'immersion, suivie de la dissociation des hydroxyles suivant les conditions de pH. On peut alors schématiquement représenter le mécanisme de la réaction électrochimique réversible à l'interface quartz - liquide par exemple :

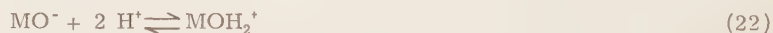


Le transfert des charges au travers de l'interface solide - liquide est déterminé par l'équilibre entre les ions H^+ et OH^- et les ions Si^{4+} et O^{2-} du réseau cristallin.

Récemment Healy et Fuerstenau (1965) ont montré qu'il existait une relation linéaire entre la chaleur d'immersion ($-\Delta H_1$) des oxydes dans l'eau et la valeur correspondante du point de charge nulle. Cette relation peut s'écrire :

$$[-\Delta H_1] = 4,60 \text{ RT } [pH]_{PCN} + [-\Delta H_c] \quad (21)$$

où $(-\Delta H_c)$ est une constante, égale à la chaleur d'immersion d'un oxyde dont le point de charge nulle serait situé au point d'abscisse $pH = 0$. La condition d'équilibre de la double couche est alors donnée par une relation du type :



où MO^- et MOH_2^+ représentent les sites positifs ou négatifs de la surface.

A cet équilibre correspond une constante d'équilibre K suivant la relation :

$$K = \frac{[a_{MOH_2^+}]}{[a_{MO^-}] [a_{H^+}]^2} \quad (23)$$

où a_{H^+} est l'activité des ions hydrogène dans la solution à l'équilibre. Comme au point de charge nulle les activités des sites positifs et des sites négatifs sont égales, cette dernière équation devient :

$$K = [a_{H_0^+}]^{-2} \quad (24)$$

où $(a_{H_0^+})$ est l'activité des ions H^+ au point de charge nulle.

La fraction de la variation de l'enthalpie libre totale correspondant à la formation de la double couche électrique au moment de l'immersion de l'oxyde dans l'eau peut alors s'écrire :

$$\Delta G_{e1}^0 = - \text{RT Log } K \quad (25)$$

$$= + 2 \text{ RT Log } a_{H_0^+} \quad (26)$$

$$= - 4,606 \text{ RT } (pH)_{PCN} \quad (27)$$

La théorie de Carman est mise en doute par Parks et de Bruyn (1962) ces auteurs ont mon-

tré que le minimum de solubilité de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ coïncide avec le point de charge nulle de ce minéral et suggèrent que l'origine de la charge de surface des oxydes pourrait provenir de la formation dans la solution de complexes hydratés et du transfert de ceux-ci au travers de l'interface. Pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ les espèces adsorbées responsables de la charge seraient $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et FeO_2^- dont les concentrations respectives dans les solutions saturées sont déterminées par le pH.

Il n'est pas possible actuellement, compte tenu de nos essais, de prendre position entre ces deux modèles. On constate néanmoins que, quel que soit le modèle adopté, les ions H^+ et OH^- sont, soit directement, soit indirectement, responsables de la charge de surface. L'adsorption de cations peut être alors considérée comme une adsorption secondaire puisque la surface doit, au préalable, adsorber un ion OH^- ou perdre un proton pour fournir un site négatif d'adsorption.

b - STRUCTURE DES SILICATES ET VALEUR DU POINT DE CHARGE NULLE

Il existe une relation très nette entre la structure d'un silicate et la valeur du point de charge nulle correspondant (tableaux 8 et 9). Si l'on tient compte aussi des données de la littérature, des valeurs les plus faibles de pH aux valeurs les plus fortes, on trouve successivement :

GROUPE	MINERAL	(pH) PCN	POINT DE CHARGE NULLE (données bibliographiques)	Valeur du PCN après traitement acide des surfaces
Phyllosilicates	Biotite	0,41		1,15
	Muscovite	0,95		1,55
Tectosilicates (Cases, 1966)	Quartz	1,30	pH < 2 (Deju, Bhappu, 1966 ; Li, de Bruyn, 1966 ; Fuerstenau, 1953)	1,41
	Microcline	1,50	pH 2,40 (Deju, Bhappu, 1966)	1,45
	Oligoclase	1,45		1,49
	Labrador	1,54		1,55
Inosilicates	Augite	2,68	pH 3,80 (Deju, Bhappu, 1966) Enstatite pH 3,75 (Deju, Bhappu, 1966)	2,70
Cyclosilicates	Béryl	4,15	pH 3,3 (Fuerstenau <i>et al.</i> , 1965) pH 3,96 (Stevens, 1966)	3,82
Nésosilicates (Cases, 1967)	Grenat	4,43	Forstérite pH 4,1 (Deju, Bhappu, 1966)	2,20
	Zircon	5,78		4,70
Nésosubsilicates (Cases, 1965)	Disthène	6,20	pH 6,9 (Choi, Oh, 1965) Andalousite pH 6,2 (Choi, Oh, 1965) Andalousite pH 7,2 (Smolik <i>et al.</i> , 1966) Sillimanite pH 6,8 (Smolik <i>et al.</i> , 1966) Disthène pH 7,9 (Smolik <i>et al.</i> , 1966)	5,20

Tableau 9. - Point de charge nulle et structure des silicates

La structure des silicates résulte de l'enchaînement particulier de tétraèdres SiO_4 , l'ion silicium étant toujours logé dans des lacunes tétraédriques, les autres ions se plaçant dans les lacunes restantes suivant leur rayon ionique, en respectant l'électroneutralité. Le mode d'agencement des tétraèdres entraîne l'existence de certains plans structuraux et explique les clivages faciles. Pour un type de clivage, pour un minéral donné, le rapport cations/Si est constant.

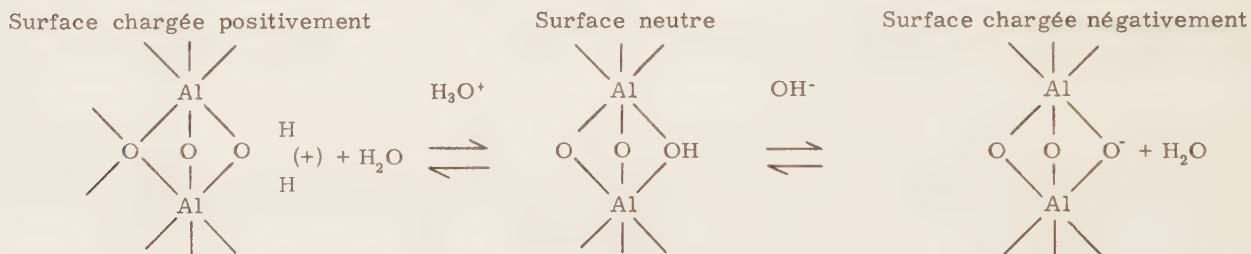
Le quartz.

Le rôle déterminant des ions H^+ et OH^- est confirmé par la présente étude. Après broyage la surface est formée d'ions silicate ayant perdu un oxygène et portant une charge positive et d'ions oxygène liés à un seul silicium portant une charge négative. Après immersion du produit broyé dans l'eau, la surface est recouverte de groupes hydroxyles par adsorption d'un ion OH^- par site positif et d'un ion hydrogène par site négatif. On a formation d'une surface équivalente d'acide orthosilicique $Si(OH)_4$. La charge négative est acquise par dissociation des groupes silanols $\equiv Si - OH$ de surface dont le degré de dissociation est fonction du pH. On admet en général que le pK correspondant à cette réaction de dissociation est égal à 9,8 (Roller, Ervin, 1940). Lorsque le pH croît, la charge de surface, à force ionique constante, croît et la dissociation des groupes silanols ne doit être sensible, compte tenu du pK de la réaction, qu'à partir de pH 7. Or on constate que le signe du potentiel électrocinétique et donc le signe de la charge de surface (voir p. 108) sont négatifs jusqu'à pH 1,3. Le quartz fixe très difficilement une charge positive, c'est-à-dire un proton, ce phénomène est probablement dû à la forte polarisation des groupes OH superficiels liés à de petits ions tétravalents. L'ion oxygène du groupe OH est, après hydratation de la surface, lié à l'ion silicium par une liaison covalente identique à celle qui lie les Si-O de la masse du cristal.

Le disthène.

Le disthène se distingue par l'existence de plans structuraux (100) formés de chaînes d'octaèdres, liés entre eux par leurs sommets et leurs arêtes et dont le centre est occupé par l'ion aluminium. Ces différents plans structuraux sont liés entre eux par des tétraèdres indépendants SiO_4 ayant leurs sommets en commun avec les octaèdres.

Compte tenu de la valeur élevée du point de charge nulle de l'alumine α , pH 9,1 (Yopps, Fuerstenau, 1964), on peut admettre que les sites Al-O sont basiques et sont des accepteurs de protons. A l'inverse les sites Si-O sont des sites acides. L'aluminium étant en coordinance octaédrique, on peut donc qualitativement schématiser le mécanisme de la réaction électrochimique réversible à l'interface.



La surface du disthène suivant les clivages (100) et (010) présente des liaisons Al-O et Si-O, si l'on admet que les propriétés de surface sont déterminées par le rapport Al/Si sur le plan du clivage, il faut s'attendre à trouver pour les nésosubsilicates des valeurs de pH correspondantes au point de charge nulle voisines de la neutralité puisque le point de charge nulle du quartz est pH 1,3 et celui de l'alumine α , pH 9,1. Par le calcul on peut montrer (Smolik *et al.*, 1966) que compte tenu du rapport Al/Si sur les plans de clivages (010) et (100), le point de charge nulle des aluminosilicates du type nésosubsilicates devait être :

- 7,0 pour la sillimanite,
- 7,1 pour l'andalousite,
- 7,3 pour le disthène,

La valeur du point de charge nulle trouvée est pH 6,2, la différence par rapport à la valeur théorique est donc de 1,1 unité pH. D'après l'hypothèse faite, cette différence ne peut provenir que d'un déficit de la surface en ions aluminium. Elle est confirmée par les faits suivants :

a) ce minéral provient du gite alluvionnaire de Nanga - Eboko. Tous les tests ont montré que l'échantillon utilisé est pur, pourtant les résultats de l'analyse chimique indique un déficit en Al_2O_3 voisin de 2 %.

b) après lessivage de la surface du disthène par l'acide chlorhydrique, les solutions de lavage contiennent toujours des teneurs en Al_2O_3 plus fortes qu'en SiO_2 (tableau 10) parallèlement les essais montrent que le point de charge nulle se déplace de pH 6,2 à pH 5,2 (tableaux 8 et 9).

Mode de lessivage	Quantité de SiO_2 contenue dans la solution	Quantité de Al_2O_3 contenue dans la solution
HCl concentré et chaud durant 3 heures	$1,12 \times 10^{-3} \text{ M}$	$4,11 \times 10^{-3} \text{ M}$
HCl 1 N et chaud durant 3 heures	$0,16 \times 10^{-3} \text{ M}$	$0,90 \times 10^{-3} \text{ M}$

Tableau 10. - Lessivage sélectif de l'alumine par lavage acide de la surface du disthène.
(100 g de minerai introduits dans 300 cc de solution d'attaque)

Tous les essais de traitement acide de la surface ont eu pour résultat le déplacement du point de charge nulle de l'espèce considérée vers la valeur obtenue pour le quartz et les feldspaths, insensibles aux erreurs d'expérience près, au traitement acide. Il faut noter que dans ces derniers minéraux, l'aluminium est en coordinance tétraédrique. Or les travaux de Milliken, Mills, Oblad (1950) et Tamele (1950) ont montré que, jusqu'à concurrence de 30 % en Al_2O_3 , un gel mixte d'alumine et de silice manifeste une capacité d'échange cationique proportionnelle à la teneur en Al. Pour les composés à surface élevée et teneur en Al_2O_3 relativement faible, ce fait s'explique aisément en admettant que tous les atomes d'aluminium se trouvent "en surface" et que chaque atome d'aluminium porte une charge négative entière ou fractionnaire. Sur l'origine de cette charge, on considère, comme le fait Tamele, que l'aluminium est en état de coordinance 4, la silice à laquelle il est lié lui imposant cette configuration. On le traite alors comme un acide de Lewis (accepteur de protons) qui adsorbe une molécule d'eau dont un proton est échangeable. Dans les feldspaths les sites aluminium présentent donc aussi un caractère acide.

Suivant l'importance du traitement acide, le déplacement du point de charge nulle est plus ou moins important. Il est de 2,23 unités pH pour le grenat (tableau 8). Parallèlement on constate que la teneur en CaO de l'échantillon considéré diminue de 5,83 %, celle de Fe_2O_3 de 4,38 %, celle de la silice augmente de 9,78 % (tableaux 2 et 3). Lorsque le traitement est doux, comme par exemple pour l'augite, on n'observe aucune variation du point de charge nulle.

La biotite et la muscovite présentent des points de charge nulle à $\text{pH} < 1$. La charge négative des feuillets est due à des substitutions $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ dans la couche tétraédrique ; cette charge est saturée par l'ion potassium. Lorsqu'un mica est immergé dans l'eau :

a) les ions potassium des feuillets diffusent dans la solution et la surface se charge négativement.

b) sur les facettes latérales, la charge n'est pas liée aux charges créées par substitution, mais résulte de la saturation par l'eau de valences brisées avec formation de groupes silanols.

Lorsqu'on abaisse le pH à force ionique constante, la charge globale négative diminue par :

a) adsorption de protons sur les sites négatifs des feuillets 001 préalablement occupés par l'ion K^+ ,

b) saturation des liaisons $\text{Si}-\text{O}^-$ des facettes latérales avec formation de groupes silanols.

La charge de surface reste négative jusqu'à $\text{pH} < 1$. Ce fait ne peut surprendre car la face (001) est formée entièrement par des ions oxygène fortement liés aux ions silicium, ce qui augmente le caractère électronégatif de la surface.

Il existe donc une relation très nette entre la structure d'un silicate et la valeur de son point de charge nulle. La classification structurale des silicates est basée sur le mode d'arrangement des tétraèdres de SiO_4 . Cette trame silicatée confère aux silicates certaines propriétés essentielles dont notamment les clivages qui apparaissent après broyage. Sur ces clivages le rapport cations/Si détermine la valeur du point de charge nulle du minéral considéré. Le mode d'arrangement impose aux cations une certaine coordinance. Les cations dont le pouvoir polarisant est faible et la coordinance élevée, par exemple Zr^{4+} dans le zircon, auront tendance à donner un site positif par adsorption d'un proton. La charge positive de l'ion Zr^{4+} enfouie sous huit oxygènes (2 sphénoèdres) n'aura que peu d'influence sur l'adsorption d'un proton H_3O^+ . Il en est de même de l'ion Al^{3+} en coordinance octaédrique dans un minéral du type disthène. Les cations du type Si^{4+} et Al^{3+} en coordinance tétraédrique donnent des sites acides.

c - FACTEURS SECONDAIRES INFLUENCANT LA VALEUR DU POINT DE CHARGE NULLE

Outre le mode d'arrangement des tétraèdres SiO_4 dans la structure et le rapport cations/Si sur certains plans de clivage, d'autres facteurs conditionnent la valeur du point de charge nulle d'un échantillon considéré. Ce sont :

a) *le mode de broyage.* - Les études de Van Lier, de Bruyn, Overbeek (1960) montrent que le broyage peut, sous certaines conditions, entraîner la formation, sur la surface des minéraux, d'une zone fortement perturbée, d'épaisseur 300 Å. De bons résultats ne peuvent alors être obtenus qu'après destruction de cette couche.

b) *l'histoire de l'échantillon.* - Certains échantillons de quartz présentent des points de charge nulle voisins de pH 3,7. Ces quartz peuvent contenir des impuretés actives contenues dans le réseau et caractéristiques d'un type de gîtes. En outre, les minéraux lessivés "in situ" doivent présenter des points de charge nulle à des valeurs de pH trop acides.

d - STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ET FORME DES COURBES DE VARIATION DU POTENTIEL ELECTROKINETIQUE EN FONCTION DU pH

En l'absence d'adsorption spécifique, la composition et la structure de la double couche peuvent être déduites d'observations expérimentales à partir des courbes des figures 7 à 24 et avec l'aide de la théorie de la double couche de Stern (voir p. 100 et p. 108).

Lorsque la concentration en ions H^+ et OH^- déterminant le potentiel varie, le potentiel ϕ_0 de surface varie, puisque pour un type de site donné, à force ionique de solution constante, ϕ_0 dépend de l'activité des ions hydrogène dans la solution suivant l'équation :

$$\phi_0 = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} \quad (28)$$

$a_{\text{H}^+}^0$ représente l'activité des ions hydrogène au point de charge nulle.

A 20°C on peut donc écrire :

$$\phi_0 = 0,058 [(\text{pH})_{\text{PCN}} - \text{pH}] \text{ volts} \quad (29)$$

La charge du plan extérieur d'Helmholtz du potentiel ϕ_d sera égale à la charge de la surface (principe de l'électroneutralité) et l'on aura :

$$\sigma_0 = -\sigma_d = 2 \sqrt{\frac{DD_0 kT}{2\pi}} \cdot n_0 \cdot \sinh \left[\frac{ze\phi_0}{2kT} \right] \quad (30)$$

où DD_0 est la constante diélectrique du solvant, k la constante de Boltzman, T la température exprimée en degré Kelvin, n_0 le nombre d'ions par cm^3 de solution, e la charge de l'électron, z la valence de l'ion considéré.

Soit à 20°C dans le système MKS pratique :

$$-\sigma_d = 11,67 \times 10^{-6} \sqrt{C_0} \sinh 19,80 \phi_0 \quad \text{coul/cm}^2 \quad (31)$$

où C_0 est la concentration des ions dans la solution exprimée en mole par litre. Les ions d'antagonistes Na^+ et Cl^- ne peuvent pas s'approcher de l'interface au-delà du plan extérieur d'Helmholtz. Les figures e et f, page 107, représentent dans ce cas et de façon schématique la structure de la double couche.

A pH constant, si l'on augmente la force ionique de la solution par l'emploi d'un électrolyte indifférent, KCl par exemple, le potentiel électrocinétique décroît sans changer de signe. Il y a adsorption d'ions antagonistes sur le plan extérieur d'Helmholtz et compression de la double couche. L'épaisseur de la double couche est donnée par la relation (voir p. 102, éq. 43).

$$d = \frac{1}{3,28 \times 10^7 z \sqrt{C_0}} \text{ cm à } 20^\circ \text{ C}$$

La structure de la double couche est schématisée par la figure g, page 107.

L'expérience (Li, de Bruyn, 1966) montre que lorsque la force ionique totale de la solution est comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} N, ou pour des valeurs de $\text{pH} < 9$ on peut assimiler le potentiel du plan extérieur d'Helmholtz ψ_d et la valeur expérimentale du potentiel électrocinétique ζ , et ainsi calculer la quantité d'ions K^+ adsorbée sur ce plan, lorsque la charge de surface est négative, à partir de l'expression

$$z_+ F \Gamma_{\text{K}^+} = \sqrt{\frac{DD_0 kT n_0}{2\pi}} \cdot \left[\exp\left(-\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (32)$$

Γ_{K^+} représente la quantité de potassium adsorbée en mole/cm².

A 20° C cette expression devient :

$$\Gamma_{\text{K}^+} = 1,87 \times 10^{-12} \left[\exp(-19,80 \psi_d) - 1 \right] \quad (33)$$

Γ_{Cl^-} est alors donnée par l'expression :

$$\Gamma_{\text{Cl}^-} = -1,87 \times 10^{-12} \left[\exp(19,80 \psi_d) - 1 \right] \quad (34)$$

Les résultats figurent dans le tableau 11. Les valeurs de Γ_{K^+} correspondent aux valeurs de ζ obtenues à partir des courbes de variation de potentiel électrocinétique en fonction du pH, à force ionique totale égale à 10^{-3} N.

pH	Béryl		Zircon		Disthène	
	Avant le traitement acide	Après le traitement acide	Avant le traitement acide	Après le traitement acide	Avant le traitement acide	Après le traitement acide
3,82	-	0	-	-	-	-
4,00	-	0,09	-	-	-	-
4,15	0	0,19	-	-	-	-
4,50	0,11	0,41	-	-	-	-
4,70	0,19	0,57	-	0	-	-
5,00	0,32	0,83	-	0,24	-	-
5,20	0,41	1,02	-	0,41	-	0
5,50	0,55	1,29	-	0,94	-	0,55
5,78	0,67	1,62	0	1,38	-	1,23
6,00	0,78	1,87	0,19	1,72	-	1,42
6,20	0,91	2,14	0,41	2,06	0	1,59
6,50	1,07	2,55	0,70	2,51	0,34	1,76
7,00	1,32	3,37	1,36	3,16	0,75	2,06
7,50	1,62	4,28	2,26	3,53	1,07	2,26

Tableau 11. - Variation de Γ_{K^+} (exprimé en mole/cm² $\times 10^{12}$) en fonction du pH.

La quantité d'ions potassium adsorbée sur le plan de Stern croît avec le pH mais le degré de recouvrement reste néanmoins très faible.

Les courbes de variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH faites sans électrolyte indifférent se divisent en 2 groupes :

- Celles dont le point de charge nulle se situe à $\text{pH} < 2$: le potentiel électrocinétique et donc la charge de surface sont de signe négatif pour toutes les valeurs de pH supérieures au point de charge nulle. En général ces courbes présentent une variation linéaire de ζ en fonction du pH pour les valeurs inférieures à pH 5, puis la pente de la courbe change brusquement et la

courbe passe par un minimum pour des valeurs du pH plus ou moins basiques (figures 7, 8, 9, 10). Au-dessus de pH 7 et compte tenu du pK de la réaction de dissociation des groupes silanols, on peut admettre que le changement de pente est lié à l'augmentation de la charge négative de la surface provenant de la réaction :



La charge de surface croît donc. A partir d'une certaine valeur du pH les ions Na^+ peuvent se fixer sur les sites négatifs et former la partie interne de la couche diffuse. Le potentiel zéta au-dessus de cette valeur diminue donc en valeur absolue et la courbe passe par un minimum.

- Le maximum à pH acide observé sur certaines courbes (figure 11 à 15) a pour origine l'adsorption d'un Cl^- sur les surfaces chargées positivement. L'occupation des sites de la surface par les ions antagonistes a des conséquences importantes en flottation. Elle inhibe, comme nous le verrons plus loin, l'adsorption d'ions tensioactifs sur les surfaces minérales.

e - CONDUCTIVITE DE SURFACE

Une erreur fondamentale, propre à la mesure du potentiel électrocinétique par la méthode du potentiel d'écoulement, fausse les résultats lorsque la conductivité de la solution est inférieure à $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le courant i_2 de conduction ne passe plus uniquement dans la solution, mais aussi sur la surface dont la conductivité joue un grand rôle. Afin de corriger cette erreur (voir p. 30), la conductivité de la solution dans le bouchon est déterminée à partir de la mesure de la résistance R du bouchon suivant l'expression :

$$\lambda = \frac{C_1}{R} \quad (35)$$

C_1 est la constante de la cellule déterminée au préalable avec un bouchon identique et une solution de $\text{KCl } 10^{-2} \text{ N}$ dont la conductivité est connue.

Lorsque la conductivité de la solution est supérieure à $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la conductivité de la solution λ' est égale à λ , pour les valeurs inférieures ce n'est plus vrai. Dans ce cas, à chaque valeur de λ' correspond une constante C' suivant l'expression :

$$\lambda' = \frac{C'}{R} \quad (36)$$

La conductivité de surface sera d'autant plus forte que C_1 sera différent de C' . Le terme $\Delta C = C_1 - C'$ doit être caractéristique de l'état de surface d'un minéral. Le traitement acide des surfaces provoque, en général, l'augmentation du facteur ΔC , c'est-à-dire, d'après notre hypothèse, l'augmentation de la conductivité de surface (tableau 12). Ce fait ne peut surprendre puisque tout traitement de ce type perturbe fortement les surfaces. Les phyllosilicates présentent les plus fortes valeurs de ΔC . Les valeurs de C' sont obtenues à partir d'essais effectués au voisinage de pH 7 et en l'absence d'électrolyte indifférent.

Si, sous l'effet de la différence de potentiel d'écoulement, une certaine quantité de courant passe sur la surface, on peut poser le problème de savoir quelle est la nature et l'origine du porteur de charge au voisinage de pH 7 en l'absence de tout électrolyte.

Depuis les travaux de Pickett, Lemcoe (1959), Ducros, Dupont (1962) et Dupont (1965) sur la résonance magnétique nucléaire des systèmes eau - montmorillonite, on sait que les molécules d'eau résiduelle fixées sur les cations ou les hydroxyles de surface (voir p. 112) sont dans un état hautement ionisé. On peut admettre alors que les porteurs de charge sont les protons. Un mécanisme de diffusion en chaîne s'établit, les protons interréagissant avec les orbitales sp^3 libres des atomes d'oxygène appartenant, soit à la surface du silicate, soit aux molécules d'eau. La transmission d'une orbitale libre à l'autre se produit probablement par la superposition d'un effet tunnel couplé à un effet d'orientation favorable d'une molécule d'eau au cours de sa rotation. Un tel mécanisme requiert l'existence d'une structure continue d'atomes d'oxygène et explique les fortes va-

leurs de ΔC obtenues pour les phyllosilicates dont les feuillets (001) présentent cette structure continue.

MINERAL	Avant lavage acide			Après lavage acide		
	C ₁	C'	ΔC	C ₁	C'	ΔC
Disthène	14,7	12,6	2,1	15,3	12,6	2,7
Labrador	16,0	13,6	2,4	16,0	12,1	3,9
Oligoclase	15,6	12,8	2,8	15,6	12,6	3,0
Microcline	15,8	12,7	3,1	15,8	12,8	3,0
Quartz	16,2	13,0	3,2	16,1	13,2	3,0
Pyroxène	15,7	12,3	3,4	16,1	8,8	7,3
Béryll	17,7	13,0	4,7	17,7	11,1	6,6
Zircon	22,2	17,4	4,8	21,7	18,2	3,5
Grenat	16,8	11,3	5,5	16,3	9,9	6,4
Muscovite	23,1	15,5	7,6	21,8	10,0	11,8
Biotite	20,2	12,1	8,1	10,0	5,2	14,8

Tableau 12. - Evolution du facteur C₁ suivant le type de minéral.
Influence du traitement acide des surfaces.

B - CHARGE DE SURFACE ET COLLECTION

Pour flotter un minéral, on utilise des réactifs chimiques appelés collecteurs, dont le rôle est d'augmenter préférentiellement l'hydrophobie de certaines particules. Les molécules de collecteur sont tensioactives et constituées d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées liées à une tête polaire du type $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$. Le paramètre récupération (voir p. 32) dépend du degré de recouvrement de la surface par des molécules ou des ions d'agents collecteurs ; cette hypothèse sera confirmée au chapitre suivant.

On vient de montrer qu'après immersion dans l'eau, les silicates présentent une charge superficielle dont le signe et l'importance sont fonction de la concentration de la solution en ion H^+ ou OH^- , c'est-à-dire du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de cette charge superficielle sur l'adsorption des ions collecteurs.

Les essais ont été effectués avec un alkylodécylsulfonate de sodium ($\text{C}_{12} \text{H}_{25} - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$) et un chlorure de dodécylamine ($\text{C}_{12} \text{H}_{25} \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$) ayant la même longueur de chaîne - 12 atomes de carbone dans la chaîne - mais des têtes polaires dont les charges sont de signe opposé. Ces deux collecteurs employés à la même concentration molaire (10^{-4} M/l) se comportent comme des électrolytes forts dans la zone de pH où ils sont utilisés. Néanmoins à pH basique, les ions alkylammonium s'hydrolysent en solution pour former des molécules d'alkylamine suivant la réaction (Rogers, 1962, p. 152) :



R représente le radical alkyl $\text{C}_{12} \text{H}_{25}$.

La concentration de la solution (10^{-4} M/l) est très inférieure à la concentration de saturation de l'espèce en solution ($1,3 \times 10^{-2} \text{ M/l}$). A pH 8 et compte tenu de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation, la concentration de la solution en molécules d'alkylamine est égale à $2,4 \times 10^{-7} \text{ M/l}$, soit 0,24 % de la quantité d'ions alkylammonium introduite. On peut donc considérer que pour les valeurs de pH < 8, le chlorhydrate d'alkylamine est entièrement dissocié.

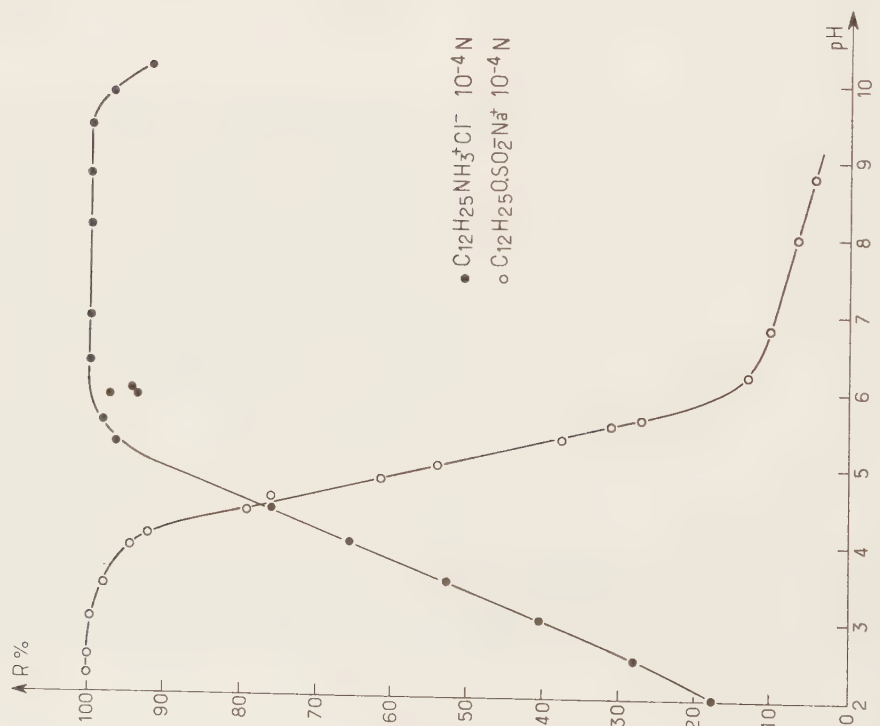


Figure 26. - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du grenat en fonction du pH.

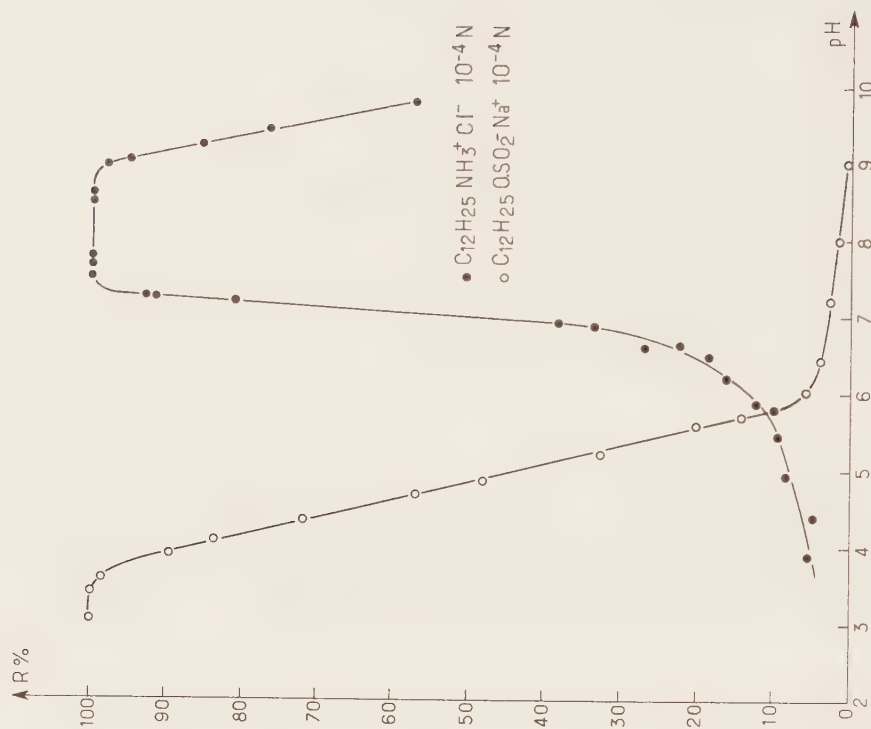


Figure 27. - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du zircon en fonction du pH.

1 - INFLUENCE DU pH SUR LE TAUX DE RECUPERATION

Les résultats des mesures de la récupération en microcellule de laboratoire, en fonction du pH (figures 26 à 30) montrent que la récupération est égale à 100 % dans les zones de pH où la charge de surface est de signe opposé à celui de la partie polaire du collecteur. Dans le cas contraire elle est faible.

a - ESSAIS EFFECTUES SUR LES NESOSILICATES ET LES NESOSUBSILICATES

Les courbes de récupération en fonction du pH se coupent :

à pH 4,5 valeur de la récupération 77 % de grenat (figure 26),

à pH 5,8 valeur de la récupération 11 % de zircon (figure 27),

à pH 5,7 valeur de la récupération 16 % de disthène (figure 28).

Le tableau 13 résume les principaux résultats et donne, en fonction du pH, les valeurs correspondantes de la récupération et du potentiel électrocinétique.

MINERAL	pH	POTENTIEL ZETA (mV)	RECUPERATION (en %)	
			$C_{12}H_{25}SO_2^- Na$	$C_{12}H_{25}NH_3^+ Cl^-$
Grenat (figures 13 et 26)	3,2	+ 7,0	100,0	46,0
	4,5	- 1,0	77,0	77,0
	5,3	- 16,5	41,5	96,5
	6,3	- 32,0	13,0	100,0
	9,0	- 56,5	4,5	100,0
	10,2	- 53,5	-	92,0
Zircon (figures 14 et 27)	3,5	+ 44,4	100,0	-
	5,0	+ 20,7	44,5	7,5
	5,8	~ 0	11,0	11,0
	6,5	- 21,4	3,8	20,0
	7,5	- 51,8	2,0	100,0
	9,0	- 76,0	0	100,0
Disthène (figures 15 et 28)	3,0	-	100,0	6,5
	4,2	+ 39,6	86,2	8,3
	5,0	+ 33,2	29,0	10,8
	5,7	+ 20,5	16,4	16,4
	6,2	0	10,6	24,1
	6,5	- 10,0	9,0	31,0
	7,2	- 23,8	7,0	87,4
	8,0	- 35,4	6,4	100,0

Tableau 13. - Influence du pH sur la récupération des nésosilicates et nésosubsilicates.

b - INFLUENCE DU pH SUR LA RECUPERATION DU BERYL

Les deux courbes de récupération se coupent à pH 4,55 (figure 29), la valeur de la récupération correspondante est 22 %, celle du potentiel électrocinétique -6,4 mV (figure 12).

La courbe de récupération effectuée avec le collecteur cationique montre que la récupération est nulle à pH < 3, le signe de la charge de surface étant alors positif et la valeur du potentiel électrocinétique égale à + 11 mV. La récupération croît linéairement en fonction du pH jusqu'à pH 6,0 puis la pente de la courbe croît brusquement. La récupération est égale à 100 % à pH 6,8. La similitude est presque parfaite avec la courbe de variation du potentiel électrocinétique. Celui-ci croît de façon linéaire de pH 4,15 ($\zeta = 0$) à pH 6,3 ($\zeta = -35,0$ mV), la courbe changeant ensuite de pente et ζ croissant en valeur absolue jusqu'à pH 9,0 (-82,0 mV) où la courbe passe par un minimum.

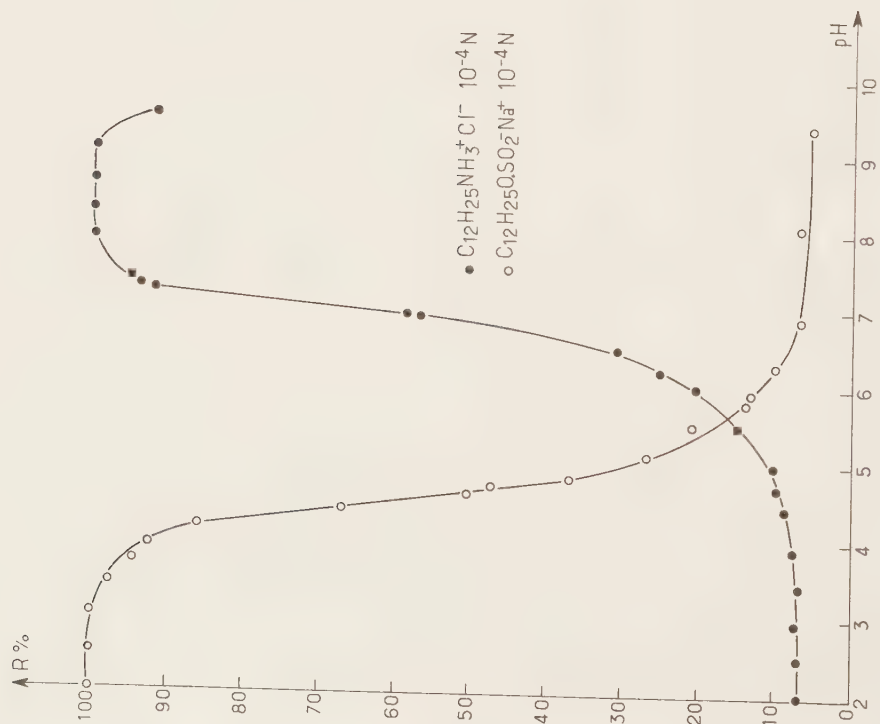


Figure 28. - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du disthène en fonction du pH.

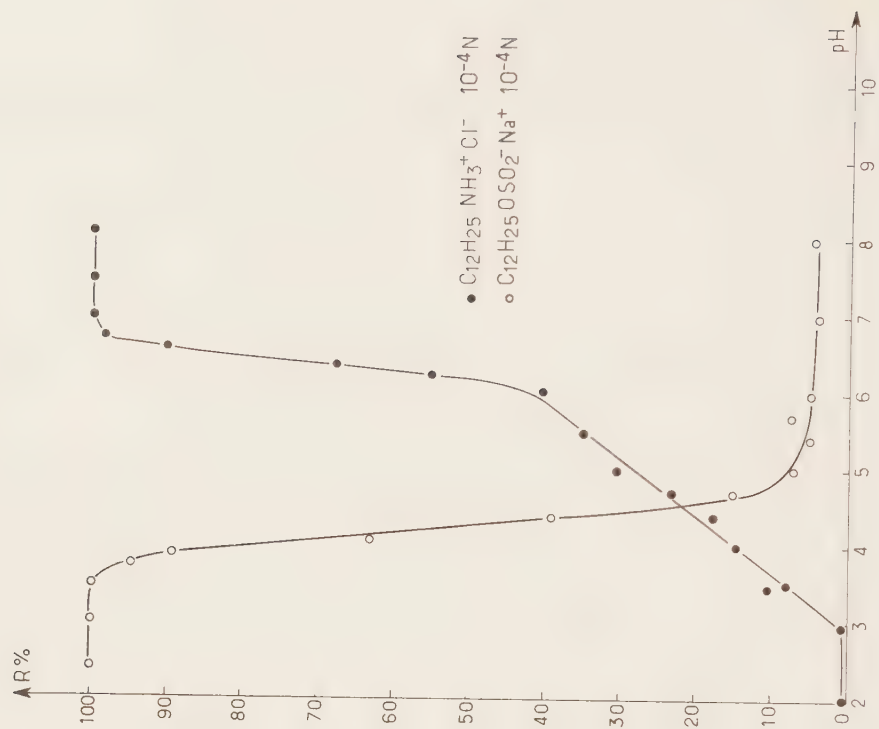


Figure 29. - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du beryl en fonction du pH.

Lorsque le collecteur est anionique, on constate que la récupération est égale à 100 % pour les valeurs de pH inférieures à 3, qu'elle chute ensuite jusqu'à pH 5,5 où sa valeur est 5,5 %. La charge de surface est alors négative et la valeur du potentiel électrocinétique égale à - 21,6 mV.

c - INFLUENCE DU pH SUR LA RECUPERATION DE L'AUGITE

Les courbes de récupération se coupent à pH 1,7 (figure 30), la valeur correspondante de la récupération étant 12,5 %.

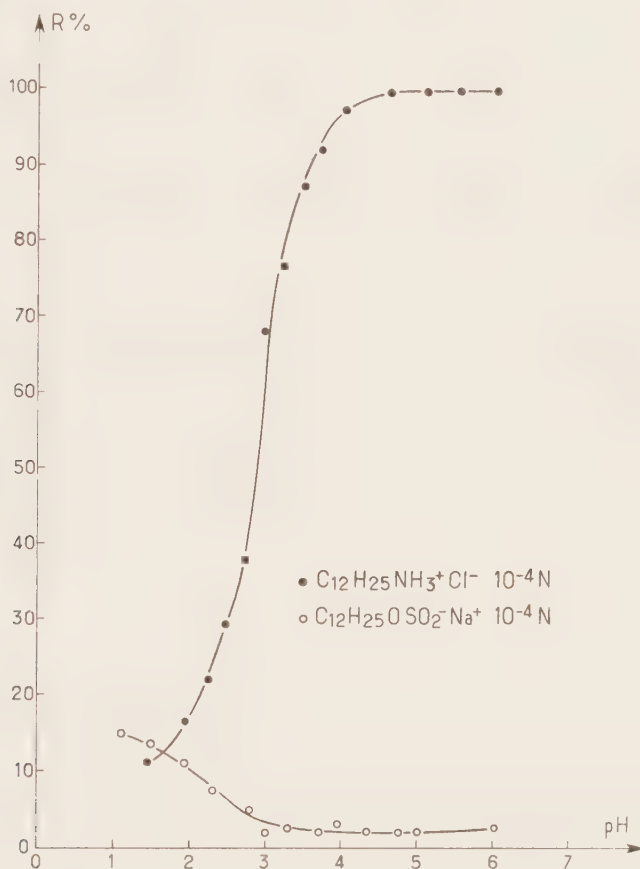


Figure 30. - Charge de surface et flottation : courbes de récupération de l'augite en fonction du pH.

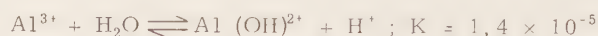
La valeur du point de charge nulle de l'augite est pH 2,68. A cette valeur particulière du pH, la valeur de la récupération est 38,1 %. Lorsque le produit est flotté au chlorure de dodécylamine la récupération croît avec le pH et atteint 100 % à pH 4,55. Le potentiel électrocinétique est alors égal à - 23,5 mV (figure 11).

Le collecteur anionique semble avoir une efficacité restreinte : on n'obtient jamais, même lorsque la charge de surface est positive, une récupération supérieure ou égale à 8,5 %. Elle est inférieure à 5,0 % pour toutes les valeurs de pH supérieures au point de charge nulle.

2 - ADSORPTION D'IONS A pH CONSTANT ET COLLECTION

Ces essais tendent à montrer l'influence sur le processus de collection de l'adsorption d'ions mono, bi et trivalents. L'adsorbat utilisé est de l'augite. Les mesures sont faites à pH 4,0 : la charge de surface est alors négative et le potentiel électrocinétique égal à - 43,3 mV. Le potentiel thermodynamique ψ_0 de surface qui ne dépend que de l'activité des ions H^+ et OH^- dans la solution

est constant pour tous les essais. Les électrolytes employés sont KCl, BaCl₂, CaCl₂ et AlCl₃. Le choix du pH est imposé par l'hydrolyse des ions Al³⁺ à pH faiblement acide ou neutre suivant les réactions (Latimer, 1952) :



La collection de l'augite est faite avec du chlorure de dodécylamine à une concentration de 10⁻⁴ N. A pH 4 en l'absence de toute adsorption spécifique la récupération est égale à 100 %.

La figure 31 présente les courbes de variation du potentiel électrocinétique en fonction du logarithme des concentrations respectives exprimées en équivalent g/l ainsi que les courbes de récupération correspondantes.

Dans le tableau 14 sont reportés les principaux résultats des mesures.

POTENTIEL ZETA (en mV)	CONCENTRATION DE LA SOLUTION (en eq./l.)	RECUPERATION (en %)
- 30,0	AlCl ₃ 6,5 × 10 ⁻⁶	91,8
	CaCl ₂ 8,0 × 10 ⁻⁵	100,0
	BaCl ₂ 1,9 × 10 ⁻⁴	100,0
	KCl 2,2 × 10 ⁻⁴	100,0
- 20,0	AlCl ₃ 2,7 × 10 ⁻⁵	83,0
	CaCl ₂ 4,0 × 10 ⁻⁴	91,5
	BaCl ₂ 7,3 × 10 ⁻⁴	100,0
	KCl 1,8 × 10 ⁻³	100,0
- 10,0	AlCl ₃ 1,3 × 10 ⁻⁴	54,5
	CaCl ₂ 3,2 × 10 ⁻³	58,8
	BaCl ₂ 5,0 × 10 ⁻³	96,1
	KCl 9,8 × 10 ⁻³	100,0
- 5,0	AlCl ₃ 3,1 × 10 ⁻⁴	41,7
	CaCl ₂ 1,2 × 10 ⁻²	38,0
	BaCl ₂ -	-
	KCl 3,0 × 10 ⁻²	99,0
0	AlCl ₃ 8,1 × 10 ⁻⁴	32,0
+ 5,0	AlCl ₃ 5,0 × 10 ⁻³	16,8

Tableau 14. - Potentiel zéta et récupération - Influence de la nature de l'ion adsorbé.

Si la concentration des solutions aqueuses en chlorure d'aluminium croît le potentiel électrocinétique diminue, devient nul pour une concentration de 8,1 × 10⁻⁴ N, puis positif. Parallèlement la récupération de l'augite en micro-cellule de flottation chute (figure 31). Elle est de 32,0 % lorsque le potentiel électrocinétique d'un grain de minéral immergé dans une solution aqueuse d'AlCl₃ est nul. Les courbes de variation du potentiel électrocinétique faites avec CaCl₂, BaCl₂ et KCl montrent que jamais le potentiel zéta ne change de signe. Ces électrolytes se comportent donc vis-à-vis de l'espèce minérale étudiée et à pH 4,0 comme des électrolytes indifférents (voir p. 106). Les courbes de récupération diffèrent néanmoins, le chlorure de calcium est un déprimant plus efficace que BaCl₂ et KCl. La récupération décroît dès que les concentrations en CaCl₂, BaCl₂, KCl

des solutions collectrices sont supérieures à 1×10^{-4} , 1×10^{-3} et 2×10^{-2} eq/l respectivement. Même aux fortes concentrations, le chlorure de baryum est un déprimant plus fort que le chlorure de potassium. En effet si les concentrations avaient été exprimées en mole/l, les courbes de récupération ne seraient pas concourantes (figure 31). Or dans le cas présent on ne peut comparer l'efficacité de deux électrolytes qu'à concentrations molaires égales.

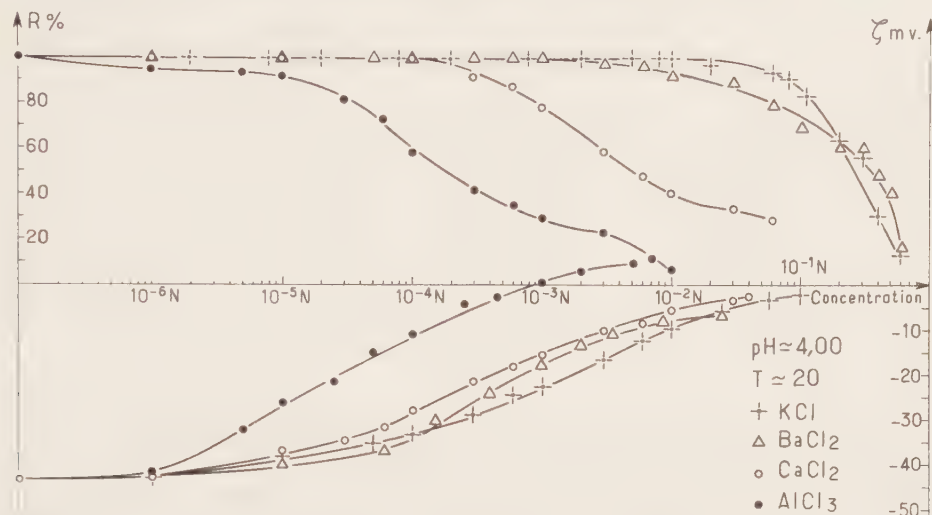


Figure 31. - Courbes de variation du potentiel électrocinétique et de la récupération en fonction de la concentration en ions (eq. g/l). Expérimentation à pH constant. Collecteur : chlorure d'alkyldodécylamine.

3 - DISCUSSION

a - INFLUENCE DE LA CHARGE DE SURFACE DANS LA COLLECTION

Les essais de mesure de récupération en fonction du pH montrent que les phénomènes qui régissent le processus de flottation dépendent en première approximation de la charge de surface. L'interaction normale entre la tête polaire de l'ion collecteur et l'adsorbat est en partie d'origine électrostatique. La connaissance du signe et de la valeur de la charge ou du potentiel ψ_0 de surface est primordiale. Ces paramètres dépendent en fait de l'activité des ions H^+ et OH^- dans la solution, c'est-à-dire du pH (voir p. 99 et p. 106). Pratiquement, le choix du type de collecteur à utiliser dans une flottation ne dépend que du pH auquel s'opère l'expérimentation. Cette conclusion appelle néanmoins certaines restrictions :

La récupération est toujours voisine de 100 % lorsque le signe de la charge de surface est opposé à celui de la partie polaire du collecteur et la valeur de la charge élevée. Néanmoins aux faibles valeurs des potentiels électrocinétiques on peut obtenir des récupérations anormalement élevées ; de plus les courbes de récupération ne sont pas toujours symétriques par rapport à une droite parallèle à l'axe des récupérations et passant par le point de charge nulle. Il faut alors admettre que l'interaction normale n'est pas entièrement d'origine électrostatique. Le travail W_1 nécessaire pour rompre la liaison normale existant entre l'adsorbat et un ion collecteur adsorbé sur un plan de potentiel ψ_1 doit comprendre non seulement un terme électrostatique $ze\psi_1$ où z représente la valence de l'ion et e sa charge, mais aussi un terme représentant l'affinité chimique de la tête polaire du collecteur pour certains sites de la surface, soit Φ_1 ; W_1 peut alors s'écrire :

$$W_1 = ze\psi_1 + \Phi_1 \quad (37)$$

Pour le zircon l'affinité chimique des ions collecteurs pour la surface paraît négligeable puisque les courbes de récupération sont concourantes au point de charge nulle, la valeur de la récupération étant alors égale à 11 % (tableau 15).

Il n'en est pas de même pour le grenat où les courbes de récupération se coupent au point de charge nulle, mais où la valeur de la récupération est égale à 77 %. Or au point de charge nulle $\phi_1 = 0$ et $W_1 = \phi_1$. La collection dans ce cas se poursuivra même à des pH où le signe de la charge de surface est identique à celui de la tête polaire du collecteur et jusqu'à ce que les forces de répulsion électrostatique soient assez fortes pour inhiber toute adsorption.

MINERAL	RECUPERATION (exprimée en %)	
	$C_{12}H_{25}O SO_2^- Na^+$	$C_{12}H_{25}NH_3^+ Cl^-$
Grenat	77,0	77,0
Zircon	11,1	11,0
Disthène	10,6	24,1
Béryl	65,0	16,5
Augite	5,0	38,0

Tableau 15. - Valeur de la récupération au point de charge nulle

Les ions alkylodécylsulfonates présentent pour le béryl une grande affinité chimique. A l'opposé la mauvaise récupération obtenue avec ce collecteur avec de l'augite à pH < 2,68 (figure 30) est due à la faible interaction électrostatique puisque le potentiel électrocinétique n'est jamais supérieur à + 2,5 mV et au peu d'affinité chimique que ce collecteur semble avoir pour les sites de surfaces. En effet, au point de charge nulle la récupération n'est que de 5,0 %. En résumé, lorsque le terme d'origine chimique ϕ_1 n'est pas négligeable par rapport au travail d'origine électrostatique et qu'il n'est pas en outre identique pour les deux collecteurs, les courbes de récupération ne sont plus concourantes au point de charge nulle.

A pH > 9 les courbes de récupération en fonction du pH, effectuées en employant du chlorure de dodécylamine, chutent brusquement (figures 26 à 28). Cette brusque variation de la récupération peut être attribuée à deux phénomènes :

a) l'hydrolyse des ions alkylodécylammonium et leur transformation en molécules d'alkyl-aminé dont la solubilité est de 2×10^{-5} M/l (Aplan *et al.*, 1962).

b) l'adsorption d'ions Na^+ .

Le potentiel thermodynamique ϕ_0 croît en fonction du pH, à pH faiblement basique, l'atmosphère ionique des grains est constituée principalement par des cations Na^+ provenant du régulateur du pH. A partir d'une certaine valeur de ϕ_0 ces cations s'adsorbent sur les sites négatifs de la surface. Cette hypothèse est confirmée puisque les courbes de variation du potentiel électrocinétique passent toutes par un minimum à pH basique. Il y a alors compétition pour les sites négatifs de la surface entre les ions Na^+ et $C_{12}H_{25}NH_3^+$.

b - INFLUENCE DE L'ADSORPTION SPECIFIQUE D'IONS SUR LA COLLECTION ET STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE

A pH 4, en l'absence d'adsorption spécifique, le signe de la charge de surface de l'augite est négatif et la collection de ce minéral par l'ion alkylodécylammonium est parfaite. La récupération est égale à 100 %.

L'introduction dans la solution d'ions mono, bi ou trivalents provoque la diminution du potentiel électrocinétique (figure 31). Les cations s'adsorbent donc sur la surface ou forment l'atmosphère ionique du granule. L'ion Al^{3+} s'adsorbe sur la surface, puisque pour toute valeur de concentration supérieure à 8×10^{-4} eq/l le potentiel électrocinétique est positif. Cet ion, petit et trivalent s'adsorbe sur le plan de Stern. Suivant la valeur de la concentration en Al^{3+} , la double couche peut être schématiquement représentée (figure h, p. 107) et le système décrit par les relations suivantes :

$$\phi_o = \text{Cte} \quad (38)$$

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \quad (39)$$

$$\sigma_d = - \sqrt{\frac{DD_o kT}{2 \pi}} \cdot \sum n_{i_o} \left[\exp \left(- \frac{ze \phi_d}{kT} \right) - 1 \right] \quad (40)$$

ϕ_o est le potentiel thermodynamique, σ_o la charge de surface, σ_s la charge du plan de Stern et σ_d la charge de la couche diffuse.

Les ions Ca^{++} , Ba^{++} , K^+ se comportent vis-à-vis de la surface comme des électrolytes indifférents. Même aux fortes concentrations ils ne modifient pas le signe du potentiel électrocinétique. Ces ions peuplent la couche diffuse. Pour atteindre une valeur du potentiel électrocinétique égale à - 20,0 mV, il faut que la concentration de la solution soit de $2,7 \times 10^{-5}$; $4,0 \times 10^{-4}$; $7,0 \times 10^{-4}$; $1,8 \times 10^{-3}$ eq/l si l'on considère respectivement les ions Al^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ . L'affinité des cations pour la surface décroît dans l'ordre :

$$\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+$$

On retrouve donc l'influence de la taille et de la valence sur l'adsorption d'un ion sur une surface chargée (Blazy, 1962).

En présence d'ions Al^{3+} , la courbe de récupération décroît régulièrement, il y a similitude avec la courbe de variation du potentiel électrocinétique. Pour une concentration en ions Al^{3+} égale à 5×10^{-3} eq/l, le potentiel électrocinétique est positif et la récupération égale à 17,2 %. Dès que la charge résultante $\sigma_o - \sigma_s$ est positive, la récupération devient négligeable. Le caractère électrostatique de la collection ne fait dans ce cas aucun doute.

Du point de vue électrocinétique, le comportement de l'ion Ca^{2+} est peu différent de celui de l'ion Ba^{++} . L'ion Ca^{2+} se comporte néanmoins comme un déprimant plus énergique que Ba^{2+} . En effet pour une concentration de 10^{-2} N la récupération est de 40,0 % si l'ion employé est Ca^{++} et 93,5 % pour Ba^{2+} . Pour cette même valeur de concentration la différence entre les courbes correspondantes de variation du potentiel électrocinétique est de 2,5 mV. Ces courbes ne rendent donc pas entièrement compte du phénomène. Le comportement de l'ion Ca^{2+} ne peut s'expliquer que par sa taille (0,99 Å) : il est plus petit que l'ion Ba^{2+} (1,4 Å) et peut donc s'approcher plus près de l'interface que Ba^{++} . La plus forte compacité de l'enveloppe ionique au voisinage immédiat de la surface perturbe probablement la collection.

La dépression de l'augite aux fortes valeurs de concentrations a la même origine. Lorsque la concentration est égale à $6,0 \times 10^{-1}$ N, la récupération en présence de Ba^{2+} et K^+ est voisine de 15 %. Les rapports des concentrations entre les ions Ba^{2+} et K^+ et les ions collecteurs sont respectivement égaux à $3,0 \times 10^{-3}$ et $6,0 \times 10^{-3}$. Les épaisseurs correspondantes de la double couche électrique, calculées à partir de l'équation 44 (p. 102) et d'après la théorie de Gouy-Chapman sont respectivement de 2,8 et 4 Å. Bien que cette équation ne soit pas tout à fait correcte, puisque la théorie de la couche diffuse ne tient pas compte de la taille des ions, ces résultats donnent tout de même une idée de la compression de la couche diffuse. Lorsque la force ionique est très élevée, les ions s'approchent très près de l'interface et en bloquent l'accès aux ions collecteurs. L'épaisseur de la double couche d'ions monovalents employés à une concentration de 10^{-3} N est, d'après la même équation, égale à 93 Å à 20° C.

En résumé, ces travaux montrent que l'interaction normale entre une particule silicatée immergée dans une solution saline est en partie d'origine électrostatique. Le choix et le type du collecteur à employer pour flotter un silicate dépend du pH de l'expérimentation puisque ce paramètre détermine l'importance et le signe de la charge de surface. Il faut noter que, à pH constant, le signe de la charge globale superficielle d'une particule peut être modifié par l'emploi de cations petits et de valence élevée. Ces constatations doivent permettre un emploi judicieux des collecteurs du type utilisé dans ces travaux.

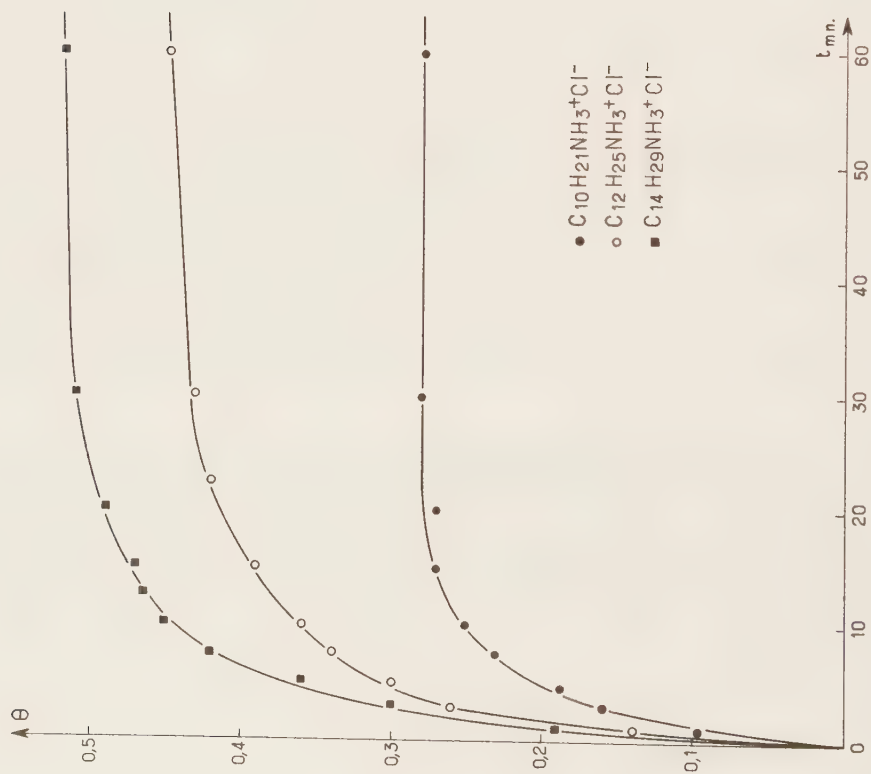


Figure 32. - Cinétique de l'adsorption : concentration initiale : $5 \times 10^{-5} \text{ N}$.

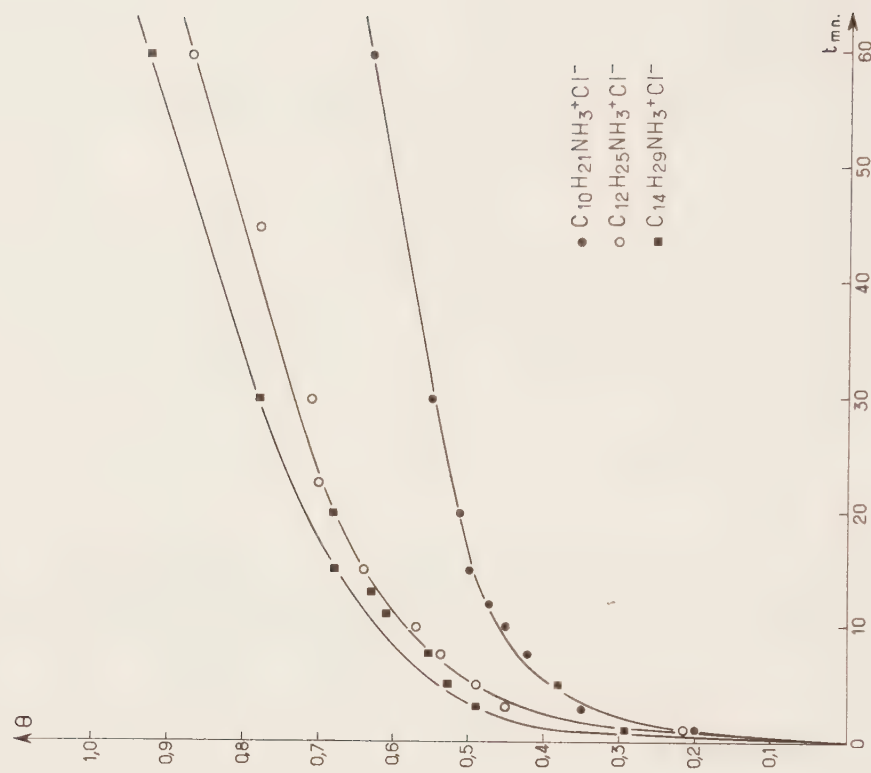


Figure 33. - Cinétique de l'adsorption : concentration initiale : $15 \times 10^{-6} \text{ N}$.

C - ADSORPTION ET CONDENSATION DES CHLORURES D'ALKYLAMINE A L'INTERFACE SOLIDE - LIQUIDE. INFLUENCE SUR LE PROCESSUS DE FLOTTATION

Les théories de la condensation dans la couche d'adsorption développées à la suite des travaux de Frumkin (1925), Hill (1946, 1947), Halsey *et al.* (1948, 1953, 1954), Fowler *et al.* (1960) ont fait l'objet de plusieurs vérifications expérimentales à l'interface solide - vapeur. Les isothermes à marches d'une série de gaz comme le krypton, le xénon et le méthane sur du graphite exfolié, obtenues récemment par Thomy et Duval (1965) démontrent la formation d'une série de phases bidimensionnelles condensées à de fortes soussaturations de la phase gazeuse.

L'adsorption de corps organiques tensioactifs, contenant une tête polaire et une chaîne paraffinique, en solutions aqueuses sur des surfaces solides, n'a pas été à notre connaissance (Cases, Mutaftschiev, 1968) étudiée dans ce sens. Les fortes liaisons dans la couche d'adsorption de ces substances donnent pourtant des raisons de supposer qu'une condensation bidimensionnelle est possible.

On constate par ailleurs que le processus de flottation intervient toujours à de très faibles concentrations en collecteur. La collection de la biotite par l'ion alkylodécylammonium, par exemple, est parfaite lorsque la concentration d'équilibre de la solution est de 5×10^{-5} M/l, alors que la concentration micellaire critique ou concentration de saturation du produit correspondant est égale à $1,3 \times 10^{-2}$ M/l (Ralston *et al.*, 1942). On admet généralement que la collection a lieu pour de faibles taux de recouvrement de la surface par l'ion collecteur (Gaudin, 1957, p. 267 ; Houot, 1960, p. 82 ; Beaudouin, 1964, p. 137). Cependant la brusque augmentation de la récupération dans un intervalle restreint de concentration de la solution en ions collecteurs incite à penser que ce dernier phénomène est lié à un changement de phase dans la couche adsorbée. Dans l'optique des théories énumérées ci-dessus, les isothermes d'adsorption d'ions alkylammonium possédant 10, 12, 14, 16 et 18 atomes de carbone dans la chaîne, sur de la biotite, ont été déterminées. Le choix de ce silicate comme adsorbant est justifié par sa structure en feuillets. La face de base bien développée est d'une grande homogénéité (Tolanski, 1960). L'étude est complétée par la construction des courbes de récupération de la biotite effectuée avec les mêmes substances collectrices, dans les mêmes conditions que les isothermes d'adsorption (voir p. 33 et p. 34).

La biotite provenant de Razès (France), de granulométrie 292-417 microns, est lavée dans HCl 1 N à froid, puis dans de l'eau distillée de conductivité inférieure à 7×10^{-7} ohm⁻¹ cm⁻¹, et enfin séchée en atmosphère inerte. Les essais des chapitres précédents montrent que, immergée dans une solution aqueuse, la biotite présente une charge de surface dont le signe et la valeur dépendent du pH de la solution. Les essais ont été effectués à pH 5,5 et à température de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. A ce pH le signe de la charge de la surface de la biotite est négatif et la liaison normale entre la tête polaire du collecteur et l'adsorbat est de type électrostatique. En effet, lorsque la biotite est flottée avec de l'alkylodécylsulfate de sodium ($C = 10^{-4}$ N) la récupération n'est jamais supérieure à 2 % pour toutes les valeurs de pH supérieures à 1,5.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - COURBES DE CINETIQUE DE L'ADSORPTION

Cette étude montre que le temps nécessaire pour atteindre la concentration d'équilibre dépend du degré de recouvrement de la surface et de la longueur de la chaîne paraffinique de l'ion alkylammonium employé. Ce temps varie de 20 mn à 20 heures suivant les cas.

Sur les figures 32 et 33 sont reportées les courbes de cinétique de l'adsorption, durant la première heure, des ions décyl, dodécyl et tétradécylammonium, les concentrations initiales étant de 5×10^{-5} et 15×10^{-5} M/l respectivement.

Le temps de mise à l'équilibre est de 20 mn pour les essais effectués avec les ions décylammonium (figure 32), le degré de recouvrement correspondant est $\theta = 0,28$, d'environ 60 mn pour les essais avec les ions dodécylammonium ($\theta = 0,45$), de plus de 90 mn pour les essais effectués avec les ions tétradécylammonium ($\theta > 0,52$). Pratiquement pour les degrés de recouvrement inférieurs ou égaux à 0,5, le rapport du degré de recouvrement obtenu après 10 mn d'essais sur le degré de recouvrement à l'équilibre est supérieur à 0,8. Si la concentration initiale est de 15×10^{-5} M/l (figure 33) le temps de mise à l'équilibre est de 90 mn pour les essais effectués avec le chlorure d'alkylodécylamine ($\theta = 0,70$), 120 mn pour les essais avec le chlorure d'alkylodécylamine ($\theta = 0,95$) et 180 mn pour les essais avec le chlorure de tétradécylamine ($\theta = 1,02$).

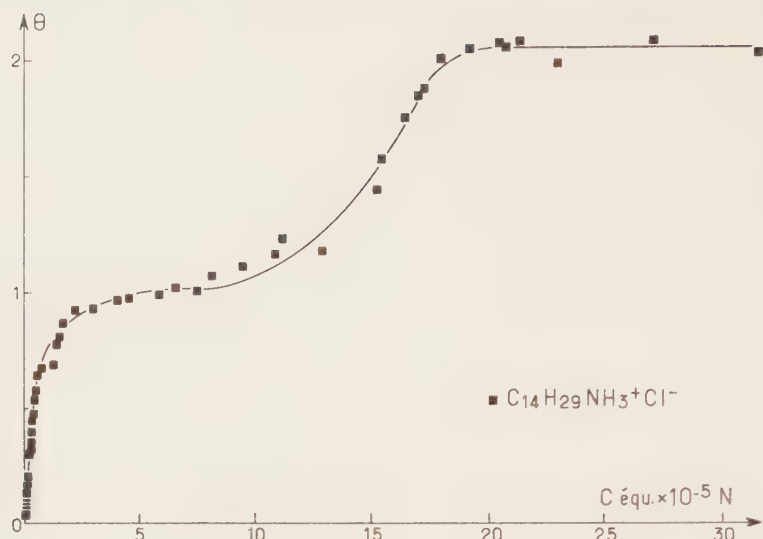


Figure 34. - Isotherme d'adsorption de l'ion tétradécylammonium sur la biotite.

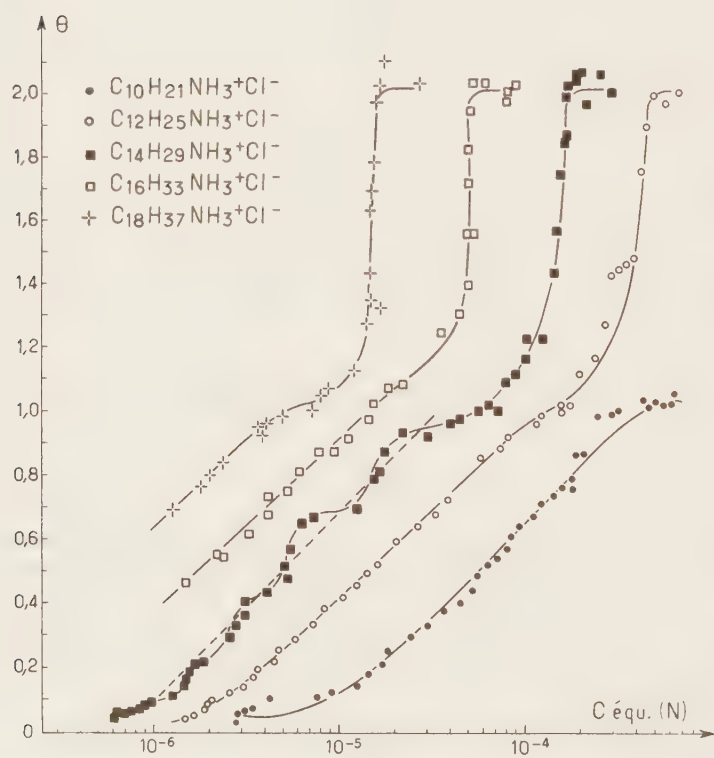


Figure 35. - Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamine sur la biotite (abscisses logarithmiques).

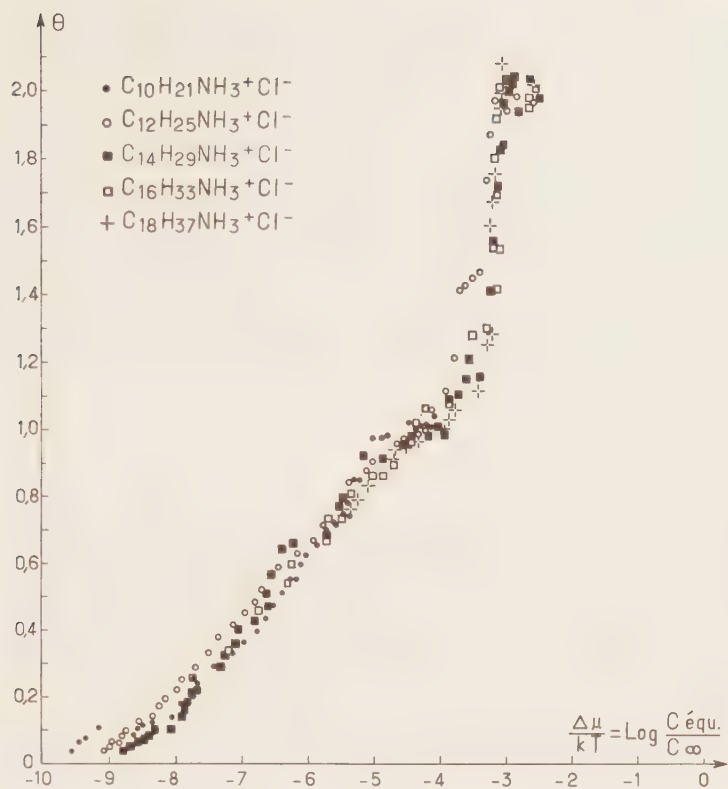


Figure 36. - Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamine. En abscisse figure la soussaturation par rapport à la concentration micellaire critique de chaque substance.

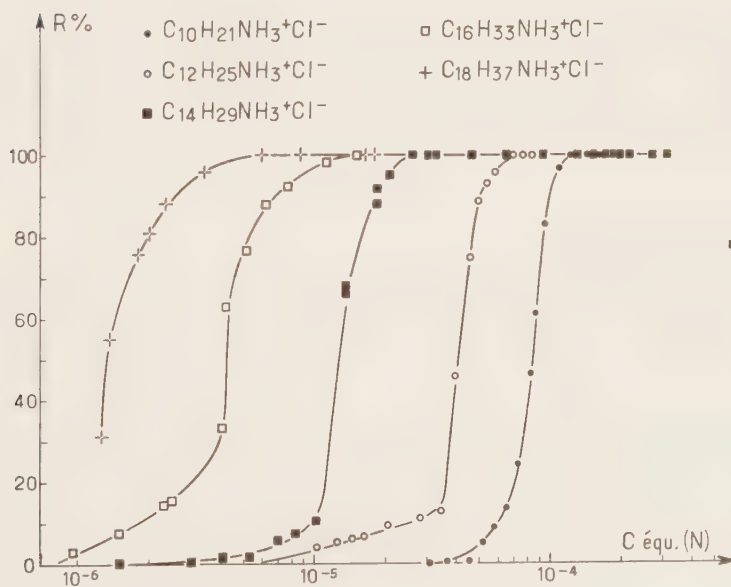


Figure 37. - Courbes de récupération de la biotite en fonction de la concentration d'équilibre des ions alkylammonium.

Au bout de 10 mn de conditionnement les rapports du degré de recouvrement obtenu sur le degré de recouvrement à l'équilibre sont de 0,66 - 0,61 - 0,60 respectivement pour les ions décyl, dodécyl et tétradécylammonium.

Le temps de mise à l'équilibre est d'autant plus grand que la chaîne paraffinique est longue et le degré de recouvrement élevé.

Compte tenu des résultats expérimentaux ci-dessus et des temps de conditionnement employés couramment en flottation, inférieurs à 30 mn en général, il semble peu probable qu'au moment de la collection de la bulle d'air à la particule, la couche adsorbée d'agents collecteurs soit en équilibre avec la solution.

Les essais de détermination des isothermes d'adsorption nécessitent l'obtention de la concentration d'équilibre. Suivant la valeur du degré de recouvrement, la durée de l'expérimentation est de 6 à 20 heures.

b - ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption des ions alkylammonium (figures 34 et 35) montrent une première et rapide augmentation de θ dans un intervalle assez restreint de concentration. Cette variation a lieu à des concentrations d'autant plus faibles que la chaîne paraffinique est plus longue, fait déjà signalé par Fuerstenau *et al.* (1964). Lorsque l'abscisse est en coordonnée logarithmique (base 10), pour des valeurs de θ comprises entre 0,1 et 0,9, les isothermes de la figure 35 peuvent être assimilées à des droites de pentes presque identiques dont la valeur moyenne est 0,54. On obtient en effet en déterminant les équations de ces droites par la méthode des moindres carrés :

$$\theta_{R10 \text{ NH}_3^+ \text{ Cl}^-} = 0,55 \log C \cdot M/1 + 2,84$$

$$\theta_{R12 \text{ NH}_3^+ \text{ Cl}^-} = 0,53 \log C \cdot M/1 + 3,07$$

$$\theta_{R14 \text{ NH}_3^+ \text{ Cl}^-} = 0,59 \log C \cdot M/1 + 3,63$$

$$\theta_{R16 \text{ NH}_3^+ \text{ Cl}^-} = 0,53 \log C \cdot M/1 + 3,57$$

$$\theta_{R18 \text{ NH}_3^+ \text{ Cl}^-} = 0,51 \log C \cdot M/1 + 3,70$$

Pour les valeurs de θ voisines de 1, les courbes présentent un palier, puis θ croît rapidement en fonction de la concentration, on observe une marche correspondante à la condensation de la deuxième couche. Si l'on prend comme variable en abscisse $\log (C/C_0)$ où C_0 est la concentration de saturation de l'ion considéré (concentration micellaire critique, CMC) on constate que les isothermes se superposent (figure 36).

c - COURBES DE RECUPERATION

L'expérimentation est faite suivant la méthode décrite page 33. La comparaison des courbes de récupération de la figure 37 avec les isothermes des figures 34 et 35 montre que la variation rapide du pouvoir de flottation est liée à l'adsorption du collecteur à la surface du mica. Le tableau 16 résume les principaux résultats expérimentaux et la relation existant pour une même concentration d'équilibre entre θ et R.

La récupération est donc supérieure à 90 % lorsque le degré de recouvrement de la surface est supérieur à 0,65 pour l'ion alkylodécylammonium, 0,80 pour l'ion alkylododécylammonium, 0,83 pour l'ion alkyltétradécylammonium. Ce résultat paraît logique car il est difficile d'imaginer un changement radical dans le comportement de la couche d'adsorption du collecteur, responsable de la flottation, aux faibles degrés de recouvrement comme cela est généralement admis. La flottation est possible à des valeurs du degré de recouvrement telles que les particules, recouvertes d'une couche quasi compacte hydrophobe vers l'extérieur, sont absolument non mouillables. Dans cette optique on aurait pu s'attendre à une baisse de la récupération dans le domaine de la deuxième marche des isothermes avec la formation d'une deuxième couche hydrophile (Leja, 1957) (figures 35 et 40). On constate cependant que la récupération reste égale à 100 %. Des essais de flottation ont été faits à des valeurs de concentration supérieures à la concentration micellaire critique, la récupération est égale à 78 %.

	RECUPERATION (expr. en %)	CONCENTRATION D'EQUILIBRE (expr. en M/l)	DEGRE DE RECOUVREMENT
$C_{10}H_{21}NH_3^+Cl$	10	$6,00 \times 10^{-5}$	0,52
	50	$8,50 \times 10^{-5}$	0,60
	90	$1,02 \times 10^{-4}$	0,65
$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl$	12	$3,48 \times 10^{-5}$	0,71
	50	$4,14 \times 10^{-5}$	0,75
	90	$5,20 \times 10^{-5}$	0,80
$C_{14}H_{29}NH_3^+Cl$	10	$1,00 \times 10^{-5}$	0,68
	50	$1,25 \times 10^{-5}$	0,74
	90	$1,83 \times 10^{-5}$	0,83
$C_{16}H_{33}NH_3^+Cl$	10	$1,81 \times 10^{-6}$	0,53
	50	$4,40 \times 10^{-6}$	0,73
	90	$6,90 \times 10^{-6}$	0,83
$C_{18}H_{37}NH_3^+Cl$	50	$1,33 \times 10^{-6}$	0,70
	90	$2,55 \times 10^{-6}$	0,85

Tableau 16. - Degré de recouvrement et récupération.

Afin de vérifier ces résultats des essais de mesure du temps d'induction ou temps minimum d'accrochage d'une bulle à une particule furent effectués dans les laboratoires du Centralne Laboratorium Kopalnich Surowcow Chemicznych de Varsovie - Pologne, avec l'appareil de Glembotskii (1963), (Bilsing et Gruner, 1967).

Le collecteur testé est le chlorure de tétradécylamine, les temps de conditionnement sont identiques à ceux des mesures de récupération et de détermination des isothermes d'adsorption. Ces mesures montrent que le temps d'induction est égal à 0,002 s lorsque la récupération est égale à 100 %. Le degré de recouvrement est alors compris entre 0,95 et 2,0. Lorsque la concentration initiale est supérieure à la concentration micellaire critique, et que des micelles subsistent même après 24 h de conditionnement, le temps d'induction est de 0,050 s et la récupération égale à 78 %. On constate donc qu'il est possible de flotter au-delà de la concentration micellaire critique d'un collecteur, dans une zone où la germination tridimensionnelle sur la surface est possible, à condition que l'interface solide - liquide soit à l'équilibre.

2 - PHENOMENES DE CONDENSATION DANS LA COUCHE ADSORBEE - THEORIE

Il convient, avant d'aborder l'étude de l'adsorption des molécules organiques à longues chaînes paraffiniques et à têtes polaires, de donner une représentation schématisée des théories de la condensation des couches adsorbées dues à Fowler (1960), Hill (1946), Halsey *et al.* (1948, 1953, 1954)

a - ISOTHERME DE FRUMKIN-FOWLER

Le potentiel chimique μ_a d'une molécule faisant partie d'une couche monomoléculaire adsorbée et mobile sur une surface homogène peut être représentée généralement par l'expression :

$$\mu_a = \mu_o - \Phi_a - kT \text{ Log } \tilde{v}_a + kT \text{ Log } \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] \quad (41)$$

où μ_o est la valeur du potentiel chimique dans un état standard,

Φ_a l'enthalpie d'adsorption par molécule,

$\tilde{v}_a$ le volume moyen de vibration de la molécule dans la couche adsorbée,

θ le taux de recouvrement.

Les deux derniers termes de cette équation contiennent respectivement l'entropie de vibration et de configuration.

Le potentiel chimique μ_{a} du milieu ambiant peut être exprimé à l'aide du potentiel chimique par molécule μ_{c} de la substance propre de l'adsorbat :

$$\mu_{\text{a}} = \mu_{\text{c}} + \Delta\mu \quad (42)$$

où $\Delta\mu$ est la différence entre le potentiel chimique d'une molécule du soluté et celui d'une molécule dans la même phase à la saturation $\mu_{\text{a},\infty}$. A l'équilibre :

$$\mu_{\text{a},\infty} = \mu_{\text{c}} \quad (43)$$

En solution diluée :

$$\Delta\mu = kT \text{ Log } [C/C_0]$$

où C est la concentration molaire de la solution avec laquelle la couche d'adsorption est en équilibre et C_0 la concentration de la solution à la saturation ; μ_{c} est par ailleurs égal à :

$$\mu_{\text{c}} = \mu_{\text{o}} - \Phi_{\text{o}} - kT \text{ Log } \tilde{v}_{\text{o}} \quad (44)$$

où Φ_{o} représente l'enthalpie de dissolution de la substance propre de l'adsorbat, égale au travail par molécule qu'il faut fournir pour dissoudre le cristal ou la micelle en enlevant les molécules de positions identiques (position du pas répétable) ;

$\tilde{v}_{\text{o}}$ est le volume moyen de vibration par molécule dans la même position. On pose habituellement :

$$\tilde{v}_{\text{a}} = \tilde{v}_{\text{o}} \quad (45)$$

En substituant (44) dans (41) et en posant à l'équilibre μ_{a} de (42) égal à μ_{a} de (41) on obtient l'isotherme d'adsorption sous la forme :

$$kT \text{ Log } [\theta/1-\theta] = \Phi_{\text{a}} - \Phi_{\text{o}} + \Delta\mu \quad (46)$$

On peut poser :

$$\Phi_{\text{a}} = \Phi_{\text{a},1}^{\circ} + \theta\omega \quad (47)$$

$\Phi_{\text{a},1}^{\circ}$ est le travail qu'il faut fournir pour rompre les liaisons normales d'une molécule adsorbée avec la surface et ω l'énergie totale des liaisons latérales de la molécule adsorbée avec ses voisins quand la couche d'adsorption est dans un état d'empilement compact ($\theta = 1$).

Si l'on suppose que, dans la couche d'adsorption, le nombre de coordination et les forces latérales sont identiques à ceux du plan réticulaire du propre réseau de la substance de l'adsorbat, on peut écrire :

$$\Phi_{\text{o}} = \Phi_{\text{o}}^{\circ} + \frac{\omega}{2} \quad (48)$$

où Φ_{o}° est la moitié de l'énergie des liaisons d'une molécule du plan choisi, dans la position du pas répétable ou du demi cristal, avec les molécules du réseau situées en dehors de ce plan. C'est l'énergie d'interaction d'une molécule de la couche d'adsorption avec un support de la propre substance de l'adsorbat.

La substitution de (47) et (48) dans (46) conduit à l'isotherme de Frumkin-Fowler :

$$kT \text{ Log } [\theta/1-\theta] = [\Phi_{\text{a},1}^{\circ} - \Phi_{\text{o}}^{\circ}] - \frac{\omega}{2} (1 - 2\theta) + \Delta\mu \quad (49)$$

- Domaine de validité de l'isotherme de Frumkin - Fowler.

Par dérivation de l'équation (49) on trouve :

$$\frac{\partial \frac{\Delta\mu}{kT}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} - \frac{\omega}{kT} \quad (50)$$

$$\frac{\partial^2 \frac{\Delta\mu}{kT}}{\partial \theta^2} = -\frac{1}{\theta^2} + \frac{1}{(1-\theta)^2} \quad (51)$$

L'isotherme de Frumkin - Fowler admet au point d'inflexion pour $\theta=1/2$. En ce point, la pente de la courbe sera négative et la forme de l'isotherme aura l'allure générale de la figure 38 courbe I pour les valeurs de $\omega/kT > 4$. La partie de la courbe située entre les points M et N correspond à des états labiles liés à la condensation de la couche. Pour les valeurs de θ inférieures à la valeur du point M, la couche est très diluée et peut être considérée comme un gaz mobile. Pour les valeurs de θ supérieures au point N, la couche est presque compacte et peut être assimilée à une phase condensée (liquide, cristal).

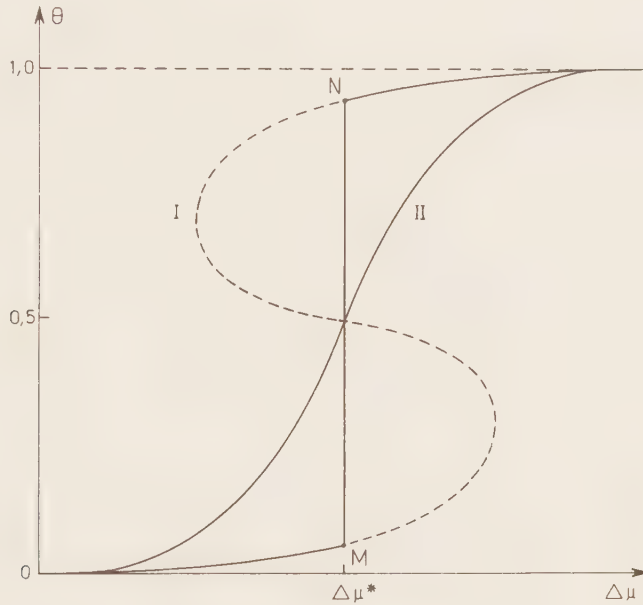


Figure 38. - Isotherme de Frumkin Fowler.

L'équilibre stable entre les deux états de la couche et la phase ambiante n'est possible qu'à la valeur $\Delta\mu = \Delta\mu^*$. La courbe I de la figure 38 étant symétrique on peut déduire la valeur de $\Delta\mu^*$ de l'équation (49) en posant $\theta = 1/2$. On trouve alors :

$$\Delta\mu_1^* = \Phi_0^0 - \Phi_{a,1}^0 \quad (52)$$

Si $\Phi_{a,1}^0 > \Phi_0^0$, l'équilibre de la couche d'adsorption non condensée avec la couche condensée s'établit à la sous-saturation ($\Delta\mu_1^* < 0$). Pour $\Phi_{a,1}^0 \leq \Phi_0^0$, l'équilibre en question n'est possible qu'à la saturation ou à la sursaturation. Il n'est cependant pas réalisable : en effet une condensation tridimensionnelle de la substance de l'adsorbat devient alors possible.

Quand l'inégalité $\omega/kT < 4$ est valable, l'augmentation de la concentration de la couche d'adsorption se fait sans interruption et aucun changement de phase n'a lieu (figure 38, courbe II). Il faut noter néanmoins que la même condition exige que le plan réticulaire en question n'existe pas comme une surface compacte de la substance propre de l'adsorbat (Mutaftschiev, 1965).

b - ADSORPTION EN MULTICOUCHES - ISOTHERMES A MARCHES

L'adsorption d'une deuxième couche peut, en première approximation, n'être prise en considération qu'après la condensation de la première. L'énergie d'adsorption de la deuxième couche $\Phi_{a,2}^0$ est inférieure à $\Phi_{a,1}^0$ mais supérieure à Φ_o^0 , sauf dans le cas où les forces provenant du support s'arrêtent aux premiers voisins.

Quand la soussaturation de la phase ambiante devient égale à :

$$\Delta\mu_2^* = \Phi_o^0 - \Phi_{a,2}^0 \quad (53)$$

sur l'isotherme apparaîtra une nouvelle marche correspondant à la condensation de la deuxième couche. Ainsi l'isotherme présentera n marches situées à des valeurs de $\Delta\mu^*$ tendant asymptotiquement vers $\Delta\mu = 0$, l'énergie d'adsorption de la n^{ième} couche étant supposée égale à Φ_o^0 .

c - ADSORPTION DE MOLECULES ORGANIQUES A LONGUE CHAINE PARAFFINIQUE ET TÊTE POLAIRE FORMANT DES MICELLES

Pour appliquer les équations du paragraphe précédent, au cas de l'adsorption des ions alkylammonium sur une surface solide, il faut, au préalable, choisir un modèle de micelle qui constitue la phase condensée de ces substances en milieu aqueux.

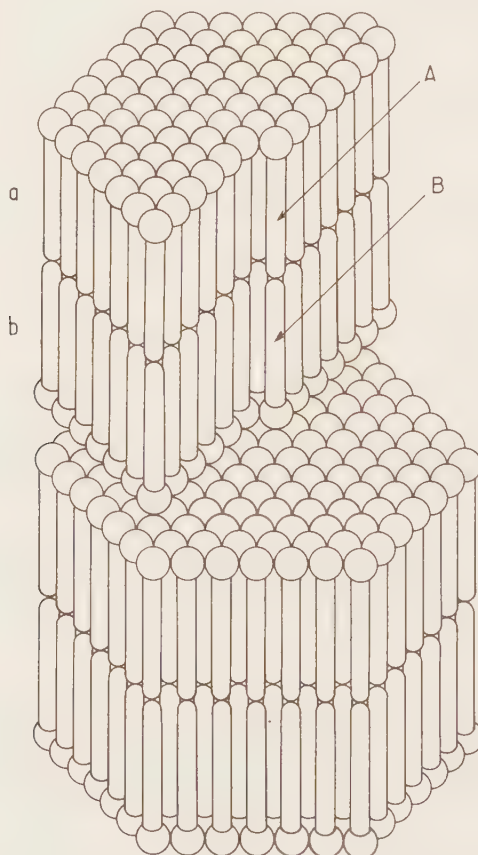


Figure 39. - Modèle d'une micelle de chlorure d'alkylamine. Les ions A et B se trouvent dans la position du pas répétable.

Il existe des raisons d'admettre que pour des concentrations légèrement supérieures à la concentration micellaire critique, le modèle en feuillets (figure 39) représente une bonne approximation

(Mc Bain, 1942 ; Luzzati *et al.*, 1960 ; Shinoda *et al.*, 1963). Dans un feuillet, les liaisons latérales ainsi que les liaisons entre les têtes polaires de deux feuillets, sont réalisées par l'intermédiaire de la solution.

Le pas répétable pour la dissolution de toute la micelle représente le départ de deux molécules A et B de telle sorte que la surface reste identique à elle-même. On pose le travail nécessaire pour séparer chacune de ces molécules des voisines latérales égal à $\omega/2$. Le travail de séparation de la molécule A de la molécule B et de toutes les voisines situées au-dessous d'elle est égal à Φ_A^0 . L'énergie de séparation de B de ces voisines en dehors du plan b et après avoir enlevé la molécule A est égal à Φ_B^0 . Le travail de séparation par molécule de la position du pas répétable est alors une grandeur moyenne égale à :

$$\Phi_0^0 = \frac{\Phi_A^0 + \Phi_B^0}{2} + \frac{\omega}{2} \quad (54)$$

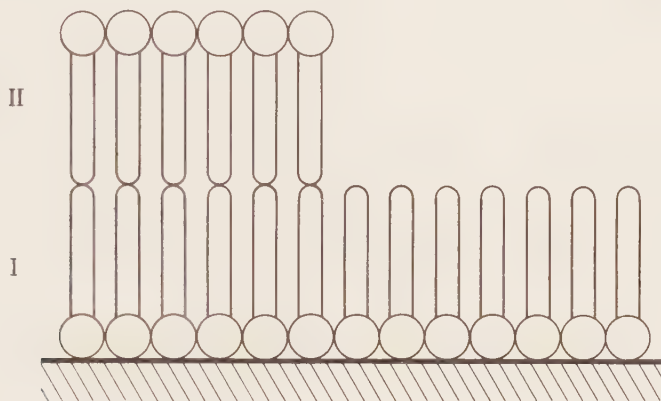


Figure 40. - Modèle de deux couches d'ions alkylammonium condensées sur la surface de la biotite.

La liaison entre les têtes polaires des molécules avec la surface chargée de l'adsorbant étant la plus forte (chap. IV-B) le travail de désorption par molécule de la première couche adsorbée est donnée par l'équation (47) où maintenant $\Phi_{a,1}^0$ est l'énergie de liaison entre la tête polaire et le support (figure 40). L'équilibre entre une première couche monomoléculaire diluée et une couche condensée ne sera possible que si :

$$\Phi_{a,1}^0 > \frac{\Phi_A^0 + \Phi_B^0}{2}$$

La soussaturation à laquelle l'équilibre aura lieu est déterminée en accord avec (52) par l'équation :

$$\Delta\mu_1^* = \frac{\Phi_A^0 + \Phi_B^0}{2} - \Phi_{a,1}^0 \quad (55)$$

Après la condensation de la première couche il est peu probable, à cause de la longueur de la chaîne paraffinique, que le support puisse influencer la formation d'une deuxième couche. On peut alors admettre que l'énergie $\Phi_{a,2}^0$ de liaison de cette couche avec la première est égale à Φ_A^0 (figure 40). Si $\Phi_A^0 > \Phi_B^0$ la formation de la deuxième couche se fera à la soussaturation :

$$\Delta\mu_2^* = \frac{\Phi_A^0 + \Phi_B^0}{2} - \Phi_A^0 = \frac{\Phi_B^0 - \Phi_A^0}{2} \quad (56)$$

et l'isotherme d'adsorption possèdera une deuxième marche. Si $\Phi_A^0 < \Phi_B^0$, le plateau dans l'isotherme dû à la première couche doit se prolonger jusqu'à la saturation.

Remarque importante. - La valeur de la soussaturation $\Delta\mu_1^*$ à laquelle la première couche se condense, ne dépend pour un type de collecteur, les ions alkylammonium par exemple, que de la valeur de l'interaction normale $\Phi_{a,1}^0$ entre la tête polaire de l'ion alkyl et l'adsorbat, puisque Φ_a^0 est alors une constante.

3 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

a - APPRECIATION DES ENERGIES DE LIAISONS DANS LA COUCHE D'ADSORPTION

- Liaisons latérales

On peut caractériser l'emplacement de la première marche des isothermes par une valeur particulière de la concentration, soit C^* , correspondante à $\theta = 1/2$. La figure 36 montre que le rapport C^*/C_0 est constant. C_0 est la concentration micellaire critique du produit. On trouve en effet $1,39 \times 10^{-3}$; $1,08 \times 10^{-3}$; $1,24 \times 10^{-3}$; $1,37 \times 10^{-3}$; $1,40 \times 10^{-3}$ pour des composés contenant respectivement 10, 12, 14, 16 et 18 carbones dans la chaîne. La valeur moyenne de ce rapport est $1,30 \times 10^{-3}$. Ce fait est en accord avec l'équation (52) en tenant compte de ce que l'énergie d'adsorption $\Phi_{a,1}^0$ dépend uniquement de la tête polaire et non de la longueur de la chaîne.

La contribution d'un groupe CH_2 dans la valeur de l'énergie latérale entre les ions alkylammonium de la couche adsorbée peut aussi bien être calculée à partir des isothermes de la figure 35 que de la concentration micellaire critique (CMC). Cette dernière valeur est liée à l'enthalpie par molécule de dissolution de la micelle par une équation dérivée de (44) :

$$\text{Log } C_0 = -\frac{\Phi_0}{kT} + \text{Cte} \quad (57)$$

Pour deux ions alkylammonium dont la chaîne diffère de deux groupes CH_2 on peut écrire :

$$\text{Log } [C_{0,n}/C_{0,n+2}] = \Phi_{0,n+2} - \Phi_{0,n}/kT \quad (58)$$

Compte tenu de (52) et (54) et en supposant les énergies de liaison Φ_A^0 et Φ_B^0 , des extrémités de la chaîne égales pour les deux types d'ions, on obtient :

$$\text{Log } [C_{0,n}/C_{0,n+2}] = \text{Log } [C_n^*/C_{n+2}^*] = \omega_{n+2} - \omega_n/2kT \quad (59)$$

La différence $\Delta\omega_{\text{CH}_2}$ des énergies latérales due à l'allongement de la chaîne d'un groupe CH_2 est par conséquent :

$$\Delta\omega_{\text{CH}_2} = kT \text{Log } [C_{0,n}/C_{0,n+2}] = kT \text{Log } [C_n^*/C_{n+2}^*] \quad (60)$$

Le tableau 17 donne les valeurs $\Delta\omega$ obtenues à l'aide des valeurs de C^* (colonne a) et de C_0 (colonne b) pour les différentes paires de composés.

Les concentrations micellaires critiques sont celles données par Ralston (*). Ce tableau montre une déviation importante de $\Delta\omega$ en colonne b pour les paires qui contiennent des ions hexadécylammonium et octadécylammonium. Il semble que les valeurs admises pour la CMC de ces deux composés ne soient pas correctes et qu'il faille retenir les valeurs de $1,3 \times 10^{-3}$ M/l et $4,0 \times 10^{-4}$ M/l respectivement. Les isothermes correspondantes de la figure 36 sont construites avec ces dernières valeurs.

La moyenne de $\Delta\omega_{\text{CH}_2} \simeq 1,15 kT$ est en accord avec celle donnée par Fuerstenau *et al.* (1964) bien que l'interprétation des isothermes par ces auteurs soit faite à l'aide d'une équation valable seulement pour les faibles recouvrements, et par d'autres chercheurs (Shinoda, 1954 ; Phillipps, 1955 ; Stighter et Overbeck, 1957 ; Klevens, 1953 ; Debye, 1949).

(*) - D'après Ralston et Hoerr (1942 c) :

$C_{0,10} = 4,0 \times 10^{-2}$ M/l	$C_{0,16} = 8,0 \times 10^{-4}$ M/l
$C_{0,12} = 1,3 \times 10^{-2}$ M/l	$C_{0,18} = 3,0 \times 10^{-4}$ M/l
$C_{0,14} = 4,0 \times 10^{-3}$ M/l	

PAIRE D'IONS	$\Delta\omega_{CH_2} \times kT$	
	a	b
décylammonium	1,37	1,12
dodécylammonium		
dodécylammonium	1,04	1,18
tétradécylammonium		
tétradécylammonium	1,02	1,63
hexadécylammonium		
hexadécylammonium	1,15	0,98
octadécylammonium		

Tableau 17. - Energie latérale : valeurs par groupe de CH_2 .

- Energie de répulsion entre deux têtes polaires

La contribution par groupes CH_2 dans l'énergie latérale étant constante pour les différents composés, on peut admettre que l'énergie latérale totale des ions alkylammonium est une fonction linéaire de la longueur de la chaîne, soit :

$$\omega_n = n \Delta\omega_{CH_2} - \omega_0 \quad (61)$$

où n est le nombre de groupe CH_2 et ω_0 un terme répulsif dû à la tête polaire.

Afin d'apprécier ω_0 , on peut évoquer certains résultats donnés à la page 77. Si, en diminuant la longueur de la chaîne paraffinique, l'énergie totale des liaisons latérales par molécule, ω_n commence à satisfaire l'inégalité

$$\frac{\omega_n}{kT} < 4$$

non seulement la couche d'adsorption ne serait plus condensable, mais les feuillettes des micelles cesseraient d'être compacts (Mutaftschiev, 1965). Pour de telles substances, le passage à l'état micellaire doit s'établir probablement sur un grand intervalle de concentration. On ne doit plus s'attendre à une valeur déterminée de la concentration micellaire critique. Ceci est effectivement observé pour les chlorures d'alkylamine contenant moins de 8 atomes de carbone dans la chaîne. Les courbes de conductivité en fonction de la concentration en ions octylammonium ne manifestent aucun changement de pente (Ralston *et al.*, 1942). Si dans (61) on pose $n = 8$ et $\Delta\omega_{CH_2} = 1,15$ kT et si l'on substitue ω_n de (61) dans l'expression $\omega_n/kT < 4$ il résulte que l'inégalité est valable pour une énergie de répulsion des têtes ω_0 de l'ordre de 5,2 kT.

- Interactions normales

La soussaturation d'équilibre $\Delta\mu_1^*$ de la première couche condensée calculée à partir des données de la figure 36 (tableau 18) :

$$\Delta\mu_1^* = kT \text{ Log } [C^*/C_0] \simeq - 6,65 \text{ kT} \quad (62)$$

montre, compte tenu de l'équation (52) que l'énergie d'adsorption de la tête polaire sur le mica est nettement supérieure à l'énergie caractéristique de la micelle :

$$\Phi_0^o = \frac{\Phi_A^o + \Phi_B^o}{2}$$

L'apparition d'une deuxième marche à des concentrations plus élevées mais toujours inférieures à la concentration micellaire critique (figure 35) parle en faveur d'une condensation de la deuxième couche, telle qu'elle est imaginée dans la figure 40. De la valeur $\Delta\mu_2^*$ moyenne = - 3,16 kT et en accord avec (56) il résulte que l'énergie de liaison entre deux extrémités de chaîne Φ_A^o est supérieure à l'énergie de liaison Φ_0^o de deux têtes polaires par l'intermédiaire de la solution. L'identité entre Φ_A^o et $\Phi_{A,2}^o$ implique qu'il ne peut y avoir de troisième couche qu'à la saturation où la germination tridimensionnelle est alors possible.

Type d'ions	$\theta = \frac{1}{2}$			$\theta = 2$		
	C^*	$\frac{C^*}{C_0}$	$\Delta\mu_1^*$	C^*	$\frac{C^*}{C_0}$	$\Delta\mu_2^*$
Décyl-ammonium	$5,56_6 \times 10^{-5}$	$1,39_2 \times 10^{-3}$	- 6,57 ₀			
Dodécyl-ammonium	$1,41_6 \times 10^{-5}$	$1,08_9 \times 10^{-3}$	- 6,81 ₅	$5,4 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-2}$	- 3,17 ₈
Tétradécyl-ammonium	$4,96_4 \times 10^{-6}$	$1,24_1 \times 10^{-3}$	- 6,68 ₄	$1,7 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-2}$	- 3,15 ₈
Hexadécyl-ammonium	$1,78_4 \times 10^{-6}$	$1,37_2 \times 10^{-3}$	- 6,58 ₄	$5,5 \times 10^{-5}$	$4,23 \times 10^{-2}$	- 3,15 ₉
Octadécyl-ammonium	$5,62_3 \times 10^{-7}$	$1,40_6 \times 10^{-3}$	- 6,56 ₀	$1,7_2 \times 10^{-5}$	$4,30 \times 10^{-2}$	- 3,14 ₃

Tableau 18. - Calcul des soussaturations pour $\theta = 1/2$ et $\theta = 2$.

Il ne nous a pas été possible de poursuivre l'isotherme du chlorure d'octadécylamine, compte tenu de la méthode expérimentale au-delà de $\Delta\mu > -1$. Pour les valeurs comprises entre $-2,5 < \Delta\mu < -1$, θ varie entre 2,0 et 2,2. L'erreur expérimentale étant alors voisine de 10 %, aucune conclusion ne peut en être tirée.

D'après Pauling (1949, p. 286) l'ion ammonium et ses homologues tels que les chlorures d'alkylamine forment très facilement des liaisons hydrogène dont l'énergie moyenne est de 5 Kcal/mole, soit 8,58 kT par ion alkylammonium. Si l'on fait l'hypothèse que la liaison Φ_B^0 de 2 têtes polaires par l'intermédiaire de la solution est de cet ordre de grandeur, on peut déterminer à l'aide des équations (55) et (56) les liaisons $\Phi_{a,1}^0$ et Φ_A^0 .

$$- 6,65 \text{ kT} = \frac{\Phi_A^0 + \Phi_B^0}{2} - \Phi_{a,1}^0 \quad (55)$$

$$- 3,16 \text{ kT} = \frac{\Phi_B^0 - \Phi_A^0}{2} \quad (56)$$

$$\text{d'où } \Phi_A^0 = 14,9 \text{ kT} \quad \text{et } \Phi_{a,1}^0 = 18,4 \text{ kT}$$

A pH 5,5 le potentiel Φ_0 de surface est égal, compte tenu de la valeur du point de charge nulle pH 0,41 et de l'équation (28), à 0,295 volt, ce qui correspond à une énergie normale $\Phi_{a,1}^0$ par molécule de 11,7 kT. La différence, dans le cadre de nos hypothèses, est peut-être due à l'affinité chimique particulière des ions pour les sites de surface (voir p. 67).

b - DISTRIBUTION DES CENTRES ACTIFS SUR LA SURFACE DU MICA

Les isothermes expérimentaux de la figure 35 montrent une marche plus ou moins nette, dont la pente n'est cependant pas infinie, comme le prévoit la théorie (courbe I, figure 38). Ce fait peut être expliqué par deux hypothèses différentes. La première exigerait que $\omega n/kT < 4$. Nous avons déjà exclu cette possibilité lors de l'appréciation de l'énergie latérale (voir p. 81). Un argument supplémentaire nous est fourni par le fait que si la montée de l'isotherme n'est pas due à une condensation, comme dans la courbe II de la figure 38, sa pente doit dépendre de la valeur de ω_n et être par conséquent différente pour les diverses isothermes. Cela n'étant pas confirmé par l'expérience : il doit donc s'agir d'une condensation dans la couche d'adsorption sur une surface non homogène.

Si, sur la surface existent des régions ou des sites d'énergie d'adsorption variée, la condensation de l'adsorbat se fera à différentes soussaturations et l'isotherme sera composée d'une multitude de petites marches. Soit $d\beta$ la fraction de sites sur lesquels une condensation de l'adsorbat a lieu entre les soussaturations $\Delta\mu$ et $\Delta\mu + d\Delta\mu$. Si tous les sites de cette espèce sont occupés après la condensation cela signifie que dans l'intervalle $\Delta\mu$ à $\Delta\mu + d\Delta\mu$, l'isotherme d'adsorption passe de θ à $\theta + d\theta$. La fraction des sites actifs $d\beta$ peut alors être déduite de l'isotherme d'adsorption, notamment :

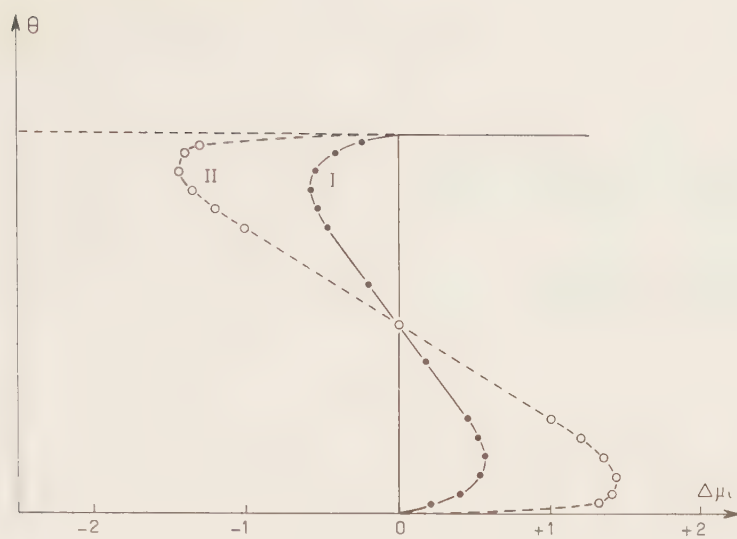


Figure 41. - Isotherme de Frumkin Fowler, Isotherme du chlorure d'alkyldodecylamine construite avec la valeur moyenne de l'énergie latérale : 1,15 kT par groupe CH_2 .

Courbe I : $\omega_n = 12 \omega_{\text{CH}_2} - \omega_0$. Courbe II : $\omega_n = 12 \omega_{\text{CH}_2}$.

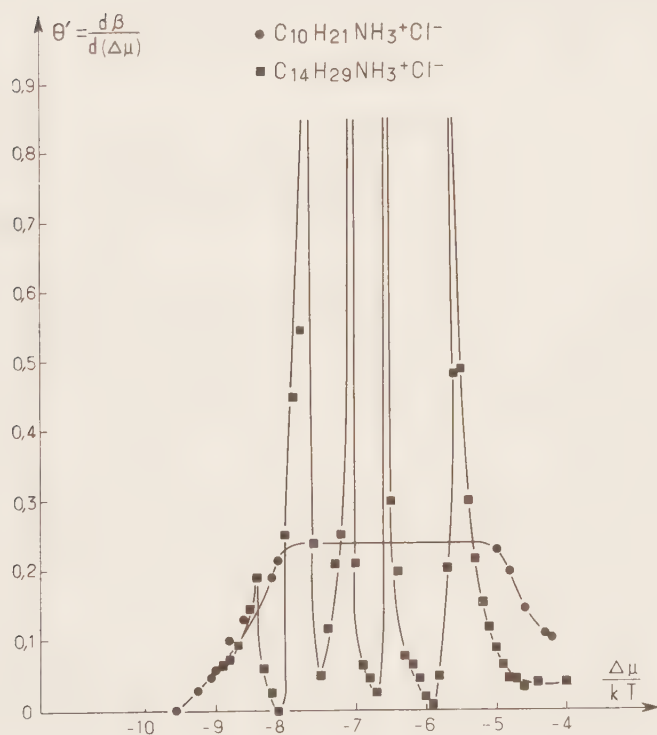


Figure 42. - Courbes de distribution des centres actifs.

$$d\beta = d\theta = \theta' d\Delta\mu \quad (63)$$

avec
$$\theta' = \frac{d\theta}{d\Delta\mu} \quad (64)$$

Ainsi la première dérivée θ' de l'isotherme d'adsorption dans le domaine de la marche donne la possibilité de construire la courbe de distribution des centres actifs $d\beta = \theta' d\Delta\mu$ en fonction de la soussaturation $\Delta\mu$ à laquelle une condensation de la couche sur ces centres a lieu. Il faut noter qu'une identification de $d\beta$ et $d\theta$ est d'autant plus valable que les forces latérales sont plus fortes. Dans ce cas l'isotherme part pratiquement d'un recouvrement zéro avant la marche et atteint l'unité après la marche, ce qui permet d'admettre que l'adsorption sur des sites d'une activité $\Delta\mu + d\Delta\mu$ ne commence que quand la condensation sur les sites d'activité $\Delta\mu$ est déjà achevée.

La courbe I de la figure 42 montre la dépendance de $\theta' = \frac{d\beta}{d\Delta\mu}$ avec la soussaturation $\Delta\mu$ obtenue à partir des isothermes à pente finie de la figure 36. Chaque point étant obtenu avec des échantillons différents de mica et chaque échantillon contenant un très grand nombre de feuillets, il est évident que cette courbe ne peut représenter qu'une enveloppe des courbes de distribution particulière pour toutes ces surfaces. En réalité dans les parties linéaires de certaines courbes de la figure 35, par exemple l'isotherme du chlorure de tétradécylamine construite à partir d'un seul échantillon de mica, se manifestent des petits gradins. La courbe II de la figure 42 est un exemple de construction d'une courbe de distribution dans ce cas particulier.

Le calcul des isothermes de Frumkin - Fowler avec les valeurs de l'énergie latérale, appréciée dans le paragraphe précédent et pour le chlorure de dodécylamine, donne des valeurs de θ avant et après la marche de 0,015 et 0,985 si l'on tient compte du terme de répulsion $\omega_0 \approx 5,2$ kT et de l'ordre de 0,001 à 0,999 dans le cas contraire. La figure 41 représente cette isotherme de Frumkin - Fowler construite avec la valeur moyenne de l'énergie latérale $\Delta\omega_{CH_2}$ égale à 1,15 kT.

La deuxième marche des isothermes d'adsorption (figure 36) et quasi verticale, la couche correspondante se condense sur une surface de grande homogénéité. Ceci confirme l'application des isothermes de Frumkin - Fowler et l'assertion selon laquelle la pente finie de la première marche est due à la présence sur la surface solide de sites d'activité différente.

c - ADSORPTION-CONDENSATION ET RECUPERATION DANS LE PROCESSUS DE LA FLOTTATION

L'étude de la flottation du mica dans des conditions identiques à l'adsorption montre que :

- la quantité de collecteur nécessaire à la flottation est d'autant plus faible que la chaîne paraffinique est plus longue.
- quelle que soit la longueur de la chaîne des chlorures d'alkylamine employés, la récupération est toujours supérieure à 50 % lorsque la soussaturation est voisine de - 5,8 kT. La brusque augmentation de la récupération (figure 37) est liée à la condensation de la première couche du collecteur. La condensation de la couche adsorbée entraîne une variation subite de l'énergie de l'interface et rend les particules solides, couvertes d'une couche compacte hydrophobe vers l'extérieur, absolument non mouillables.
- la valeur de la soussaturation à laquelle a lieu la condensation de la première couche ne dépend, pour un type de collecteur donné, ici les chlorures d'alkylamine, que de l'interaction normale entre la tête polaire de l'ion collecteur employé et l'adsorbant. Plus cette interaction sera faible, plus la collection aura lieu à des valeurs plus faibles de la soussaturation, c'est-à-dire à des concentrations de plus en plus voisines de la CMC.
- lorsque $\theta = 2$ la condensation d'une deuxième couche hydrophile, les têtes étant tournées vers la solution suivant le schéma de la figure 40, ne provoque aucune baisse de la récupération qui reste égale à 100 %. Ce fait met en évidence l'importance de facteurs autres que thermodynamiques dans le processus de flottation. La flottation est possible pour des valeurs de concentrations supérieures à la CMC, à condition que l'interface solide-liquide soit à l'équilibre.

- Influence du conditionnement en pulpe épaisse

D'après les essais expérimentaux on constate que la récupération est liée au degré de recouvrement de la surface par des ions alkylammonium. Ce dernier paramètre ne dépend que de l'équilibre entre le potentiel chimique de la couche adsorbée et le potentiel chimique des mêmes

ions dans la solution, c'est-à-dire de la concentration d'équilibre. Supposons maintenant que l'on veuille flotter de la biotite avec le chlorure de tétradécylamine par exemple et que l'on dispose d'une quantité de réactif égale à 2×10^{-5} M.

Si l'on flotte avec les conditions expérimentales de nos essais (voir p. 33) avec une solution dont la concentration initiale est 2×10^{-5} M/l, le degré de recouvrement est égal à 0,22 et la récupération nulle ; si maintenant on flotte avec une solution à 8×10^{-5} M/l, dans les mêmes conditions, après avoir dilué les 2×10^{-5} M dans 250 cc d'eau distillée, le degré de recouvrement sera égal à 0,78 et la récupération 100 %.

Pour une même quantité de réactif la récupération est d'autant meilleure que le conditionnement est effectué en pulpe plus épaisse.

V - CONCLUSIONS GÉNÉRALES

On peut tirer de l'étude fondamentale et expérimentale réalisée les conclusions générales suivantes :

01) Les ions H^+ et OH^- sont à l'origine de la charge de surface des silicates. En effet, les phénomènes électrocinétiques montrent que tout silicate immergé dans une solution aqueuse possède une charge superficielle dont le signe et l'importance dépendent du pH.

02) Il existe une relation très nette entre la structure d'un silicate et la valeur du point de charge nulle correspondant. La classification structurale des silicates est basée sur le mode d'arrangement des tétraèdres SiO_4 . Cette trame silicatée confère aux silicates certaines propriétés essentielles dont, notamment, les clivages qui apparaissent après broyage. Sur ces clivages le rapport cations/Si détermine la valeur du point de charge nulle du minéral considéré.

03) Le lavage acide de la surface modifie la valeur du point de charge nulle, la variation se fait toujours dans le même sens, vers la valeur de pH correspondante à celle du quartz (pH 1,38). Le traitement acide provoque le lessivage préférentiel des cations de surface, le rapport cations/Si diminue.

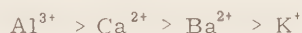
04) La stabilité des particules finement divisées dépend en partie de la charge superficielle. Le degré de floculation est maximum pour le zircon au point de charge nulle.

05) Les phénomènes régissant la flottation et la floculation dépendent en premier lieu de la charge de surface des particules, la connaissance de ce paramètre est primordiale. Pratiquement, à pH donné, pour une espèce minérale donnée, la charge de surface impose le choix du type de collecteur à utiliser au cours de la flottation, ou le choix de l'électrolyte à ajouter à une suspension de particules finement divisées pour provoquer la floculation ou, inversement, la dispersion.

06) La récupération est toujours bonne, lorsque la signe de la charge de surface est opposé à celui de la tête polaire du collecteur. Dans le cas contraire, elle est plus faible et même nulle.

07) Le chlorure de potassium se comporte vis-à-vis des silicates comme un électrolyte indifférent.

08) L'affinité des cations pour une surface chargée négativement (augite) décroît dans l'ordre :



L'ion Al^{3+} s'adsorbe spécifiquement sur la surface de l'augite, la charge globale de la particule devenant positive. Il se comporte alors comme un déprimant énergétique lorsque ce minéral est flotté au chlorure de dodécylamine. La charge globale de la surface peut donc être modifiée, à pH donné, par l'emploi d'ions petits et de valence élevée.

09) Les isothermes d'adsorption des ions alkylammonium sur la biotite montrent une première marche, dont la pente est indépendante de la longueur de la chaîne paraffinique, située à des concentrations d'autant plus basses que la chaîne paraffinique est plus longue. Le rapport des concentrations de demi-marche et des concentrations micellaires critiques (CMC) est constant pour les différents composés. Il correspond à une forte sous-saturation de $1,3 \times 10^{-3}$. A plus faible sous-saturation ($4,2 \times 10^{-2}$) apparaît une deuxième marche.

10) L'existence de ces deux marches est interprétée comme la condensation sur la surface du mica de deux couches monomoléculaires successives, en accord avec les isothermes de Frumkin-Fowler, Halsey *et al.*

11) La sous-saturation $\Delta\mu_1^*$ de la demi-marche ne dépend que de l'interaction normale, pour un collecteur de type donné, entre la tête polaire des chlorures d'alkylamine et l'adsorbant. Sa valeur est voisine de - 6,65 kT, quelle que soit la longueur de la chaîne.

12) Un simple modèle de micelle en feuillets a été proposé (figure 39) qui tient compte des forces latérales, des forces entre deux extrémités de chaîne paraffinique et des forces entre deux têtes polaires par l'intermédiaire de la solution. Par ailleurs on a supposé que la structure et les forces latérales dans la couche d'adsorption étaient identiques à celles d'un feuillet de la micelle. Ce modèle est vérifié par la constance de la soussaturation des deux marches des isothermes des différents composés, ainsi que par l'additivité des forces latérales due aux groupes CH_2 de la chaîne paraffinique.

13) L'apport attractif d'un groupe CH_2 (1,15 kT) dans l'énergie de liaisons latérales a été calculé aussi bien à partir des isothermes que des concentrations micellaires critiques des différents chlorures d'alkylamine. L'énergie de répulsion latérale entre deux têtes polaires est également appréciée.

14) A partir des isothermes d'adsorption dans le domaine de la première marche, la possibilité de détermination de la courbe de distribution des sites actifs de la surface de l'adsorbat est démontrée.

15) L'étude de la flottation de la biotite dans des conditions identiques à celles de l'adsorption montre une brusque augmentation de la récupération liée à la condensation de la première couche du collecteur. La récupération n'est bonne que si $\theta > 0,8$.

16) La récupération étant liée au degré de recouvrement de la surface par les ions collecteurs, la brusque augmentation de la récupération en fonction de la soussaturation $\Delta\mu$ ne dépend que de l'interaction normale entre la tête polaire de l'adsorbat et l'adsorbant. Plus cette interaction sera faible, plus la collection aura lieu à des valeurs plus faibles de la soussaturation, c'est-à-dire à des concentrations de plus en plus voisines de la concentration micellaire critique.

17) La quantité de collecteur nécessaire à la flottation est d'autant plus faible que la chaîne paraffinique est plus longue.

18) La flottation est possible pour $\theta = 2$ et pour des valeurs de concentration supérieures à la CMC dans un intervalle où la germination tridimensionnelle est possible.

VI - DIRECTIONS FUTURES DE RECHERCHE

A - POINT DE CHARGE NULLE ET CHALEUR D'IMMERSION

Les travaux de Healy et Fuerstenau (1965) montrent qu'il existe une relation linéaire entre les chaleurs d'immersion des oxydes et les points de charge nulle correspondant. Il serait primordial de vérifier cette relation dans le cas des silicates. En outre la connaissance de la répartition des différents types d'ions sur les clivages permettrait de vérifier quantitativement l'hypothèse émise (voir p. 57) selon laquelle le point de charge nulle d'une espèce dépend du rapport cations/Si superficiel.

B - MESURE DE LA CHALEUR D'ADSORPTION

Nous avons vu (p. 82) que l'interaction normale entre l'adsorbant et l'adsorbat a été appréciée en tenant compte de plusieurs hypothèses. La détermination de la chaleur d'adsorption dans le cas d'un faible taux de recouvrement, soit par microcalorimétrie, soit par la détermination des courbes isostères et de la chaleur isostérique d'adsorption devrait permettre la connaissance de l'interaction normale. La détermination des courbes isostères nécessite la construction d'isothermes effectuées à des températures différentes. La méthode colorimétrique employée ne nous a pas permis d'expérimenter à des températures supérieures à 25°C.

C - ETUDE DE LA COLLECTION AUX SELS D'ACIDES GRAS

L'adsorption des chlorures d'alkylamine ou des alkylsulfonates dépend du signe de la charge de la surface de l'adsorbant. Il n'en est pas toujours de même lorsque le collecteur est un sel d'acide gras. Si nos conclusions restent valables dans certains cas, dont celui du quartz (Gaudin et Fuerstenau, 1955 a et b), les travaux de Houot sur la wolframite (1960), de Beaudoin sur le beryl (1964) contredisent cette affirmation.

La flottation des minéraux avec ce type de collecteur est un effet plus complexe. On constate d'après les travaux de Blazy, Cases (1967), Cases, Prédali, Blazy (1967), Prédali (1967), qu'il existe, si la concentration en oléate de sodium est supérieure à 5×10^{-4} N, deux zones de flottation de la magnésite et de la dolomie.

a) $\text{pH} < 4$ - La récupération est due nécessairement à l'adsorption, compte tenu de l'hydrolyse du sel et de la constante de dissociation de l'acide oléique, de molécules neutres d'acide oléique. Il faut noter que la flottation intervient même à une valeur de la concentration supérieure à la concentration micellaire critique de l'acide oléique, c'est-à-dire qu'il y a probablement croissance tridimensionnelle sur la surface.

b) $8 < \text{pH} < 10,5$ - La collection est due à l'adsorption d'ions RCOO^- sur la surface des carbonates, même lorsque le signe de la charge de surface est négatif. La liaison normale entre la tête du collecteur est de type chimique comme l'indiquent les travaux de Peck (1963), Peck, Wadsworth (1964), Peck, Raby, Wadsworth (1966). Sur la surface se forme probablement une couche d'oléate de calcium.

On ne peut malheureusement pas toujours invoquer la formation d'un film insoluble pour expliquer la fixation des sels d'acides gras sur de nombreux minerais. Il serait donc intéressant d'étudier le type d'interaction normale existant entre les molécules d'acide gras ou les ions des sels correspondants et certains adsorbants.

VII - BIBLIOGRAPHIE

- APLAN F.F., FUERSTENAU D.W. (1962). - Principles of non metallic mineral flotation, Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, *A.I.M.E. Ed.*, New-York, pp. 170-214.
- BARUCH-WEILL M. (1959). - Contribution à l'étude de quelques propriétés de la silice vitrifiée au contact avec des solutions aqueuses. *Ann. Phys.* 13ème série, 4, pp. 1159-1185.
- BEAUDOIN P. (1964). - La flottation des silicates : Contribution à l'étude de la flottation du béryl. Thèse Doct. - Ing., Nancy 1964 et *Sci. de la Terre*, Mémoire n° 8, 62 p.
- BERGNA H.B. (1955). - Adsorption studies of flotation agents on silver iodide. Progress Report NYO 7173, MITS, 29.
- BILSING U., GRUNER H. (1967). - Induktionszeitmessung mit dem Kontaktgerät nach Glembockij. *Freiberger Forschungshefte*, A 408, Aufbereitung, 29-38.
- BLANCHET M.L., MALAPRADE L. (1967). - Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée. *Chem. Anal.*, 49, 1, pp. 11-27.
- BLAZY P. (1962). - Activation et dépression des minéraux en flottation à l'aide de cations métalliques. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 254, pp. 3193-3194.
- BLAZY P., CASES J.M. (1967). - Prispevok k'uprave surového magnezitu flotaciou, *Rudy*, Ročník 15, 4, duben.
- CARMAN P.C. (1940). - Constitution of colloidal silica. *Trans. Faraday Soc.* 36, n° 231, pp. 964-973.
- CASES J.M. (1965). - Sur la détermination du point de charge nulle du disthène en milieu aqueux. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 261, pp. 183-186.
- CASES J.M. (1966). - Sur la détermination du point de charge nulle des tectosilicates en milieu aqueux. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 262, pp. 1456-1458.
- CASES J.M. (1967). - Sur la détermination du point de charge nulle des nésosilicates en milieu aqueux. *J. Chim. Phys.*, 64, n° 7-8, pp. 1101-1107.
- CASES J.M., PREDALI J.J., BLAZY P. (1967). - Contribution à l'étude du système magnésite oléate de sodium. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 264, pp. 2717-2720, série D.
- CASES J.M., MUTAFTSCHIEV B. (1968). - Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide. *Surface Science*, 9, pp. 57-72.
- CHOI H.S., OH J.H. (1965). - Surface properties and flotability of kyanite and andalousite. *J. Miné. metallurg. Inst. Jap.*, 81, 07, n° 927, pp. 614-620.
- DEBRUYN P.L., AGAR G.E. (1962). - Surface chemistry of flotation. Froth Flotation, 50th Anniversary Volume. *A.I.M.E. Ed.*, New-York, pp. 91-137.
- DEBYE P. (1949). - Light scattering in soap solutions. *J. Phys. Chem.*, 53, pp. 1-8.
- DEJU R.A., BHAPPU R.B. (1966). - A chemical interpretation of surface phenomena in silicate minerals. *Trans. A.I.M.E.*, 235, pp. 329-348.
- DUCROS P., DUPONT M. (1962). - Etude par résonnance magnétique nucléaire des protons dans les argiles. *C.R. Acad. Sci., Paris*, t. 254, pp. 1409-1410.
- DUPONT M. (1965). - Etude de l'eau contenue dans les argiles par résonnance magnétique nucléaire. Thèse Doctorat d'Etat, Grenoble, 105 p.
- EITEL W. (1954). - The physical chemistry of the silicates. *The University of Chicago Press*, pp. 11-69.

- FOWLER R.H., GUGGENHEIM E.A. (1960). - Statistical Thermodynamics. *Cambridge University Press*, p. 466.
- FRUMKIN A.N. (1923). - Zur Theorie der Elektrokapillarität. II. *Z. Phys. Chem.*, 103, pp. 55-70.
- FRUMKIN A.N. (1925). - Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. *Z. Phys. Chem.*, 116, pp. 466-484, 503.
- FRUMKIN A.N. (1928). - Die Elektrokapillarkurve. *Ergebn. exakt. Naturw.*, 7, pp. 235-275.
- FRUMKIN A.N. (1952). - Adsorption of organic substance and the electrode processes. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 85, pp. 373-376.
- FRUMKIN A.N. (1966). - Couche double et adsorption de substances organiques. *J. Chim. phys.*, 63, 6, pp. 785-803.
- FUERSTENAU D.W. (1953). - Streaming potential studies on quartz. Doctor of Sciences Thesis. M.I.T., 100 pages.
- FUERSTENAU D.W. (1956). - Streaming potential studies on quartz in solution of aminium acetate in relation to the formation of hemimicelles at the quartz solution interface. *J. Phys. Chem.*, 60, pp. 981-986.
- FUERSTENAU D.W. (1957). - Streaming potential studies on corundum in aqueous inorganic solutions. *J. Phys. Chem.* 61, pp. 640-644.
- FUERSTENAU D.W., MODI H.J. (1959). - Streaming potential of corundum in aqueous organic solutions. *J. electrochem. Soc.*, 4, pp. 336-341.
- FUERSTENAU D.W., HEALY T.W., SOMASUNDARAN P. (1964). - The role of hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation. *Trans. A.I.M.E.* 229, pp. 321-325.
- FUERSTENAU M.C., SOMASUNDARAN P., FUERSTENAU D.W. (1965). - Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation. *Inst. Min. Met.*, 04, pp. 381-391.
- GAUDIN A.M., FUERSTENAU D.W. (1955, a). - Quartz flotation with cationic collectors. *Min. Eng.*, 10, pp. 958-962.
- GAUDIN A.M., FUERSTENAU D.W. (1955, b). - Quartz flotation with anionic collectors. *Min. Eng.*, vol. 7, 1, pp. 66-72.
- GAUDIN A.M. (1957). - Flotation. 2nd Ed., *MacGraw Hill Book Co.*, New-York.
- GLEMBOTSKIJ V.A., KALSEN V.I., PLAKSIN I.N. (1963). - Flotation. Part 3, pp. 206-225, Ed. Primary Sources.
- GRAHAME D.C. (1947). - The electrical double layer and the theory of electro-capillarity. *Chem. Rev.*, 41, pp. 441-501.
- HALSEY G.D. (1948). - Physical adsorption of non uniform surfaces. *J. chem. Phys.*, 16, pp. 931-937.
- HALSEY G.D., CHAMPION W.H. (1953). - Physical adsorption on uniform surfaces. *J. Phys. Chem.*, 57, pp. 646-648.
- HALSEY G.D., SINGLETON I.H. (1954). - The solution of argon in layers of krypton. *J. Phys. Chem.*, 58, pp. 1011-1017.
- HEALY T.W., FUERSTENAU D.W. (1965). - The oxide water interface - Interrelation of the zero point of charge and the heat of immersion. *J. Colloid Sci.*, 20, 4, pp. 376-386.
- HERCZYNSKA E. (1964). - Adsorption isotherms of potential determining ions. *J. inorg. nucl. chem.*, 26, 12, pp. 2127-2133.
- HILL T.L. (1947). - Statistical mechanics of multimolecular adsorption. III. Introductory treatment of horizontal interactions. *J. chem. Phys.*, 15, pp. 767-777.
- HILL T.L. (1946). - Statistical mechanics of multimolecular adsorption *J. chem. Phys.*, 14, pp. 263-267 (I) et 441-452 (II).
- HOUOT R. (1960). - Contribution à l'étude de la flottation de la wolframite. Thèse Nancy, déc. 1960 et *Sci. de la Terre*, mémoire n° 7, 96p.
- ILER R.K. (1955). - Colloid chemistry of silica and silicates. *Cornell University Press*, Ithaca, New-York.

- IWASAKI I. (1957). - Electrical studies of adsorption on silver sulfide surfaces. Doctor of Sciences Thesis. M.I.T. 144 pages.
- IWASAKI I., COOKE S.R.B., CHOI H.S. (1961). - Flotation of cummingtonite. *A.I.M.E. Trans.*, 220, pp. 394-395.
- IWASAKI I., DE BRUYN P.L. (1965). - The electrochemical double layer on silver sulfite at pH 4,7. *Surface Science*, vol. 3, n° 4, pp. 299-313.
- JOY A.S., WATSON D. (1963). - Obtention, nature et propriétés des schlams d'hématite. 6ème Congrès Intern. de la Préparation des Minerais. *Rev. Industr. Minér.*, n° spécial A, Cannes, pp. 437-454.
- JOY A.S., WATSON D., MANSEY R.M., LLOYD K. (1966). - Flotation of silicates. 2 - adsorption of ions on feldspar in relation to its flotation response. *Trans. Instn. Min. Metall.*, Section C : Mineral Process. Extr. Metall., 75, C 81-C 86.
- KERN R., BOLFA J. (1960). - Cours de minéralogie structurale des silicates. *Polycopie du laboratoire de Minéralogie et Cristallographie*, Nancy, 123 pages.
- KLEVENHANS H.B. (1953). - Structure and aggregation in dilute solutions of surface active agents. *J. Amer. Oil Chemist. Soc.* 30, pp. 74-80.
- KRUYT H.R. (1952). - Colloid Science. Tome I. chap. IV, pp. 159-166. *Elsevier Publishing Co*, N.Y.,
- LATIMER W.M. (1952). - Oxidation potentials - Second Ed. *Prentice - Hall, Inc. Ed. Englewood Cliffs*, N.Y., p. 281.
- LEJA J. (1957). - Interactions at interfaces in relation to froth flotation. *Proc. Second Intern. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, Vol. III, p. 273.
- LI H.C., DE BRUYN P.L. (1966). - Electrokinetic and adsorption studies on quartz. *Surface Science*, 5, pp. 203-220.
- LUZZATI V., MUSTACCHI H., SKOULIOSA, HUSSON F. (1960). - La structure des colloïdes d'association. I - Les phases liquides cristallines des systèmes amphiphile - eau. *Acta Crystallogr.*, vol. 13, part 8, pp. 660-669.
- McBAIN J.W. (1942). - Advances in Colloid Science. (E.O. Kremer, Ed.) - *Interscience*, New-York, p. 124.
- MILLIKEN F.R. (1962). - Introduction. Froth Flotation, 50th Anniversary Volume A.I.M.E. Ed., New York, p. 1.
- MILLIKEN T.H., MILLS G.A., OBLAD A.G. (1950) - The chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, n° 8, Heterogenous catalysis, pp. 279-290.
- MUTAFTSCHIEV B. (1965). - Sur la rugosité des surfaces cristallines et son rôle dans les phénomènes de croissance. *Adsorption et croissance cristalline*, C.N.R.S., Paris pp. 231-253.
- O'CONNOR D.J., BUCHANAN A.S. (1953). - Electrokinetic properties of cassiterite. *Austral. J. Chem.* 6, 3, pp. 278-293.
- O'CONNOR D.J. (1957). - Electrokinetic properties and surface reaction of scheelite. *Proc. Second Intern. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, pp. 226-237.
- OVERBECK J. Th. G. (1952). - Colloid Science. Tome 1, chap. V, 4, p. 204. Kruyt H.R., *Elsevier Publishing Co*.
- PARKS G.A., DE BRUYN P.L. (1962). - The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66, 6, pp. 967-973.
- PAULING L. (1949). - La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux. *P.U.F.*, Paris, 2ème éd., pp. 334-400.
- PECK A.S. (1963). - Infrared studies of oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite, calcite. *U.S. Bureau of Mines*, Report of Investigation 602, pp. 1-16.
- PECK A.S., WADSWORTH M.E. (1964). - Infrared study of the despression effect of fluoride sulfate chloride on chemisorption of oleate on fluorite and barite. *VIIth Int. Min. Process. Congr.* New-York, Gordon and Breach Ed., pp. 259-267.

- PECK A.S., RABY L.H., WADSWORTH M.E. (1966). - An infrared study of the flotation of hematite with oleic acid and sodium oleate. *Trans. A.I.M.E.*, 238, pp. 301-307.
- PHILLIPPS J.N. (1955). - The energetics of micelle formation. *Trans. Faraday Soc.*, 51, pp. 561-569.
- PICKETT A.G., LEMCOE M.M. (1959). - An investigation of shear strength of clay water system by radio frequency spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 64, pp. 1579-1586.
- PREDALI J.J. (1967). - Etude de l'équilibre dolomie - solution aqueuse d'oléate de sodium. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 265, série D, pp. 477-480.
- RALSTON A.W., HOFFMAN E.J., HOERR C.W., SELBY W.M. (1941). - Studies of high molecular weight aliphatic amines and their salts. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, n° 4, pp. 1598-1601.
- RALSTON A.W., HOERR C.W., HOFFMAN E.J. (1942, a). - Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. IV - Electrical conductivity of aqueous solutions of the hydrochlorides and acetates of dodecyl and octodecylamine. *J. Amer. Chem. Soc.* 64, pp. 97-101.
- RALSTON A.W., HOERR C.W. (1942, b). - Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. VI. Electrical conductivities of aqueous solutions of the hydrochlorides of octyl, decyl, tetradecyl and hexadecylamines. *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, pp. 772-776.
- RALSTON A.W., HOFFMAN E.J., BOYD J.E. (1942, c). - Studies of high molecular weight aliphatic amines and their salts. V. *J. Amer. Chem. Soc.* 64, pp. 498-503.
- ROBINSON Mc D., PASK J.A., FUERSTENAU D.W. (1964). - Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media. *J. Amer. Ceram. Soc.* 47, 10, pp. 516-520.
- ROGERS J. (1962). - Principles of sulphide mineral flotation - 6 - Froth Flotation. 50th Anniversary Volume. A.I.M.E. Ed. New York, p. 152.
- ROLLER P.S., ERWIN G.Jr. (1940). - The system calcium oxide - silica - water at 30°. The association of silicate ions in dilute alkaline solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 62, pp. 461-471.
- ROUBAULT M., DE LA ROCHE H., GOVINDARAJU K. (1963). - Analyse des roches silicatées par spectrométrie photoélectrique au quantomètre A.R.L. et son contrôle par des roches étalons. *Sci. de la Terre*, tome 9, n° 4, pp. 339-371.
- RUTGERGS A.J., DE SMET (1945). - Researchs on electroendosmosis. *Trans. Faraday Soc.*, 41, pp. 758-771.
- SHINODA K. (1954). - The effect of alcohols on the critical micelle concentrations of fatty acid soap and the critical micelle concentration of soap mixtures. *J. Phys. Chem.* 58, pp. 1136-1141.
- SHINODA K., MAKAGAWA T., TAMAMUSHI B., ISOMURA T. (1963). - Colloids Surfactants. *Academic Press*, New York, p. 16.
- SMOLIK T.J., HARMAN, FUERSTENAU D.W. (1966). - Surface characteristics and flotation behaviour of aluminosilicates. *Trans. A.I.M.E.* 235, pp. 367-374.
- STIGHTER D., OVERBEEK J. Th. (1957). - The energetics of highly charged spherical micelles and their size distribution as applied to sodium lauryl sulfate. *Proc. Second Intern. Congr. Surface Activity*, Butterworths, London, 1, pp. 311-318.
- STEVENS J.R. (1966). - Discussion on paper published in April, 1965, *Trans. Instn. Min. Metall.*, Section C : Mineral Process. Extr. Metall., 75, C 191-C 196.
- SUTHERLAND K.L., WARK I.W. (1955). - Principles of flotation. *Austral. Inst. Min. Met.*, Melbourne.
- TAGGART A.F. (1951). - Element of ore dressing. *J. Wiley*, New York.
- TAMELE M.W. (1950). - Chemistry of the surface and the activity of alumina - silica cracking catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, n° 8, Heterogenous catalysis, pp. 270-279.
- THOMY A., DUVAL X. (1965). - Changement de phase dans l'adsorption de krypton et de méthane sur des surfaces homogènes de graphite exfolié. *Adsorption et croissance cristalline*, C.N.R.S., Paris, pp. 81-95.
- TOLANSKI S. (1960). - Surface microtopography. *Longmans Ed.*, London, p. 120.
- VAN LIER J.A., DE BRUYN P.L., OVERBEEK J. Th. (1960) - The solubility of quartz *J. Phys. Chim.*, 64, pp. 1675-1682.

WARK I.W. (1938). - Principle of flotation. *Austral. Inst. Min. Met.*, Melbourne, p. 7.

YOPPS J.A., FUERSTENAU D.W. (1964). - The zero point of charge of alpha alumina. *J. Colloid Sci.*, 19, 1, pp. 61-71

VIII - APPENDICES

Il nous a paru souhaitable de rappeler hors-texte les différentes théories de la double couche électrique aux interfaces, les conditions dans lesquelles elles sont applicables, de manière à ce que le lecteur puisse très facilement s'y référer en cas de besoin, ainsi que les connaissances actuelles sur l'origine de la charge de surface des phyllites, des gels silico-alumineux et de la silice amorphe.

A - THEORIE CINETIQUE DE LA DOUBLE COUCHE

1 - THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Avant de commencer cet exposé, il est nécessaire de rappeler les deux plus importantes relations thermodynamiques qui permettent l'étude des phénomènes de surface, soit :

1) l'expression du potentiel de Gibbs, que l'on peut écrire :

$$dG = - SdT + VdP + \gamma ds + \sum_{i=1}^{i=r} \mu_i dn_i \quad (1)$$

Si la réaction se passe à température, pression et masse constantes, on peut écrire que la variation de l'énergie libre est proportionnelle à la variation de l'aire, soit :

$$dG = \gamma ds \quad (2)$$

la constante de proportionnalité γ appelée "énergie libre de surface", représente le travail nécessaire pour agrandir de façon réversible la surface de 1 cm² et est définie par :

$$\gamma = \left[\frac{dG}{ds} \right]_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_i} \quad (3)$$

2) la théorie de Gibbs qui relie la quantité adsorbée sur une phase I d'un composant i exprimé en mole/cm², soit Γ_i , à l'activité a_i de ce composant dans la phase II, soit à T et P constantes :

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^{i=n} \Gamma_i d\mu_i \quad (4)$$

avec
$$\Gamma_i = - \frac{a_i}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial a_i} \quad (5)$$

On tire de la première relation que tout soluté qui abaisse l'énergie libre de surface est adsorbé positivement sur celle-ci.

Remarque. - Lorsqu'une phase est formée de n composants, la quantité adsorbée ne peut être calculée que pour $n - 2$ composants.

2 - ELECTRODE REVERSIBLE - POTENTIELS DE LA DOUBLE COUCHE

Les phénomènes électrochimiques aux interfaces peuvent être étudiés par deux techniques différentes :

a) soit par électrocapillarité : Grahame, 1947 ; Frumkin, 1940, 1966 ; Craxford, 1940 ; Barclay, 1940. On applique une différence de potentiel externe à un système contenant une interface parfaitement polarisable

des dipôles des molécules d'eau dans les cas d'interfaces cristaux - solutions salines (Verwey, 1942, 1946). Nous savons que la variation du potentiel électrochimique entre les deux phases est égale à :

$$\Delta \eta_i = z_i e \Delta \varphi + \Delta \mu_i \quad (12)$$

Il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de $\Delta \varphi$ mais surtout son sens de variation en fonction de la composition des phases et il faut admettre que :

$$dE_s = d(\Delta \varphi) \quad (13)$$

On doit distinguer toujours dans la valeur de $\Delta \varphi$:

a) une partie correspondante à la polarisation de l'interface et à l'orientation des dipôles, c'est le potentiel χ sens restrictif.

b) une partie correspondante au déplacement des charges libres, c'est la différence de potentiel de la double couche, soit $\Delta \psi$. Dans le cas du système Ag/Ag I/solution saline, les potentiels électrochimiques des constituants majeurs Ag^+ et I^- sont constants dans la phase solide (Ag I), $\Delta \varphi$ varie avec la composition des ions Ag^+ et I^- dans la solution, ces ions sont appelés ions qui déterminent le potentiel et on peut écrire :

$$\Delta \varphi = \frac{\Delta \eta_i - \Delta \mu_i}{z_i e} \quad (14)$$

à l'équilibre $\Delta \eta_i = 0$ et si la solution est idéale :

$$d[\Delta \mu_i] = kT d \text{Log } c_i \quad (15)$$

on déduit donc :

$$d[\Delta \varphi] = - \frac{kT}{z_i e} d \text{Log } c_i \quad (16)$$

Si l'on admet que le potentiel χ est indépendant de la composition de la solution, les fluctuations de la différence de potentiel $\Delta \varphi$ soit $d(\Delta \varphi)$ sont les mêmes que celles du potentiel $\Delta \psi$ et l'on peut écrire :

$$d[\Delta \varphi] = - \frac{kT}{z_i e} d \text{Log } c_i \simeq d \Delta \psi \quad (17)$$

Remarque. - Il existe une démonstration plus simple : on peut dire que la double couche naît à la limite de 2 phases dès que un ou plusieurs types d'ions ne sont pas distribués d'une manière uniforme dans les deux phases.

$$\Delta \varphi = \frac{\mu_i^{\text{liq.}} - \mu_i^{\text{crist.}}}{z_i e} \quad (18)$$

d'où l'on tire :

$$\Delta \varphi = - \frac{\mu_i^{\text{crist.}}}{z_i e} + \frac{kT}{z_i e} \cdot \text{Log } a_i \quad (19)$$

La différence de potentiel de la double couche ne dépend que de l'activité a_i dans la phase liquide des ions qui déterminent le potentiel. Une valeur particulière très importante est celle donnée par le point de charge nulle (P.C.N.) où $\Delta \varphi = 0$ et $\sigma = 0$, ce qui implique $\Delta \psi = 0$. On peut écrire alors :

$$\frac{kT}{z_i e} \cdot \text{Log } a_{i,0} = \frac{\mu_i^{\text{crist.}}}{z_i e} \quad (20)$$

$$d'où \quad \Delta \psi = \frac{kT}{z_i e} \text{Log } \frac{a_i}{a_{i,0}} = \psi_0 \quad (21)$$

$a_{i,0}$: activité de l'ion i au point de charge nulle. En solution aqueuse le symbole $\Delta \psi$ est remplacé par ψ_0 puisque au sein de la solution $\psi = 0$.

$$\psi_0 = \frac{kT}{z_i e} \cdot \text{Log } a_i = \frac{kT}{z_i e} \left[\text{Log } \frac{c_i}{c_{i,0}} + \text{Log } \frac{\lambda_i}{\lambda_{i,0}} \right] \quad (22)$$

Le coefficient d'activité dépend de la force ionique I de la solution avec

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (23)$$

or la sommation s'étend ici à tous les composants ioniques de la solution. A force ionique constante l'équation (2) devient donc :

$$\phi_o = \frac{kT}{z_i e} \cdot \text{Log} \frac{c_i}{c_{i_o}} \quad (24)$$

Le potentiel thermodynamique ϕ_o dépend de l'activité dans la solution des ions déterminant le potentiel.

3 - THEORIE CINETIQUE DE LA DOUBLE COUCHE IONIQUE

L'étude de la quantité d'ions adsorbés au niveau d'une électrode immergée dans une solution aqueuse, de leur répartition, de la structure de la couche adsorbée, constitue l'étude cinétique de la double couche ionique. Les premières études sur la répartition des charges au voisinage de l'interface solide - liquide ont été faites par Helmholtz (1879), puis par Gouy (1917) et Chapman (1913) qui ne tinrent compte que des forces électriques qui s'exercent sur une particule chargée soumise à un champ électrique. Stern (1924) reprit les calculs précédents en tenant compte des forces d'adsorption d'origine chimique. Grahame (1947) définit d'une façon rigoureuse les différents plans d'adsorption.

Dans cette étude nous ne nous intéressons qu'à l'interface solide - liquide plan, car l'étude des autres interfaces n'est pas différente.

Il faut noter que la théorie de Debye - Hückel (1923) relative à l'étude thermodynamique des solutions ioniques est très voisine de celles de Gouy et Chapman.

a - LA THEORIE D'HELMHOLTZ OU THEORIE DES CONDENSATEURS MOLECULAIRES

Helmholtz considéra que la différence de potentiel entre le solide et la solution devait être étudiée comme celle d'un condensateur moléculaire. Il assimila le système à une couche double d'épaisseur d voisine du diamètre de l'ion. Si nous désignons par ϕ_o la différence de potentiel et par σ_o la charge électrique de l'une des armatures ainsi constituées

$$\sigma_o = \frac{D D_o}{4\pi d} \cdot \phi_o \quad (25)$$

$D D_o$: constante diélectrique du milieu. La capacité de la double couche est alors :

$$C = \frac{D D_o}{4\pi d} \quad (26)$$

Les mesures d'électrocapillarité donnent à penser que la valeur de la capacité est voisine de 25 à 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, ce qui donne pour le rapport :

$$\frac{d}{D D_o} \approx 0,3 \times 10^{-8} \quad (27)$$

La charge totale de la solution est égale, mais de signe opposé, à la charge de surface et répartie dans un plan situé à une distance d de la surface (figure a).

b - LA THEORIE DE LA COUCHE DIFFUSE DE LA DOUBLE COUCHE, THEORIE DE GOUY ET CHAPMAN

Chapman et Gouy pensèrent que du fait de l'agitation thermique la deuxième armature du condensateur moléculaire ne pouvait être assimilée à un plan mais à une couche diffuse où les ions positifs et négatifs sont en équilibre sous l'action du champ électrique d'une part, et de l'agitation thermique d'autre part. Ainsi se forme autour de l'électrode une atmosphère où prédominent des ions de signe opposé à la charge de l'électrode, la densité de charge diminuant avec la distance par rapport à l'interface (figure b).

Cette théorie repose sur 3 équations fondamentales :

$$\text{- l'équation de Poisson : } \frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{4 \pi}{D D_o} \cdot \rho \quad (28)$$

$$\text{- l'équation de Boltzman : } n_i = n_{i_o} \exp - \omega_i / kT \quad (29)$$

- l'équation exprimant le travail ω_i nécessaire pour amener un ion de type i du sein de la solution en un point de potentiel ϕ

$$\omega_i = z_i e \phi \quad (30)$$

(*) D : constante diélectrique (sans dimension).

D_o : diélectrique du vide. Cette constante est introduite afin de donner une dimension à D .

$D D_o$: analogue à la valeur de ϵ employée dans de nombreux ouvrages.

En combinant les équations (29) et (30) on peut écrire :

$$n_1 = n_{1,0} \exp [- z_1 e \psi / kT] \quad (31)$$

Cette équation relie la concentration n_1 d'un ion de valence z_1 en un point de potentiel ψ à la concentration $n_{1,0}$ du même ion dans le liquide à l'équilibre.

La densité volumique de charge en un point est égale à la somme des densités de charge de chaque type d'ions.

$$\rho = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_{i,0} z_i e \exp [- z_i e \psi / kT] \quad (32)$$

L'équation fondamentale peut donc s'écrire :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4 \pi}{D D_0} \cdot \sum_i n_{i,0} z_i e \exp [- z_i e \psi / kT] \quad (33)$$

ce qui, après substitution et intégration, donne :

$$\left[\frac{d\psi}{dx} \right]^2 = \frac{8 \pi kT}{D D_0} \cdot \sum_i n_{i,0} \left[\exp [z_i e \psi / kT] - 1 \right] \quad (34)$$

avec pour $x \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow 0$ et $\frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0$

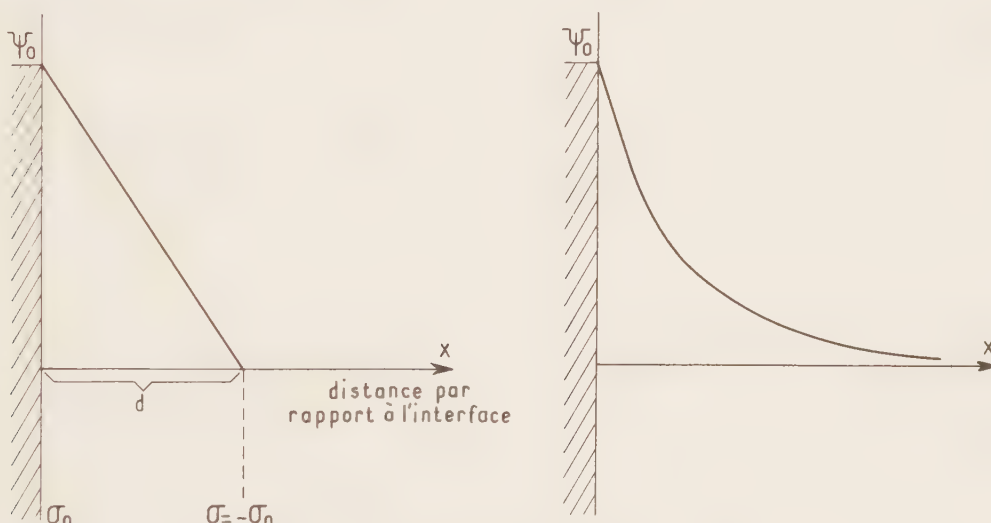


Figure a (à gauche). - La double couche selon Helmholtz.

Figure b (à droite). - La double couche selon Gouy et Chapman.

On peut donc maintenant établir une relation entre la densité de charge de surface et le potentiel ψ au point considéré. La condition d'électroneutralité de l'ensemble du système nous permet d'écrire que la charge de surface est égale et de signe opposé à la charge volumique totale des ions dans la solution, soit :

$$\sigma_0 = - \int_0^\infty \rho \, dx \quad (35)$$

σ_0 est la charge de surface exprimée en coul/cm².

$\int_0^\infty \rho \, dx$ est la charge totale contenue dans une colonne de liquide de 1 cm² de section qui s'étend de la surface de potentiel ψ_0 , au sein de la solution de potentiel $\psi = 0$. La constante diélectrique du solvant est supposée constante de la cote $x = 0$ à la cote $x \rightarrow \infty$, alors :

$$\sigma_0 = + \int_0^\infty \frac{D D_0}{4 \pi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} \cdot dx = - \frac{D D_0}{4 \pi} \cdot \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} \quad (36)$$

En combinant les équations (36) et (34) :

$$\sigma_0 = \pm \sqrt{\frac{D D_0 kT}{2 \pi} \cdot \sum_i n_{i,0} \left[\exp [- z_i e \psi_0 / kT] - 1 \right]} \quad (37)$$

Remarques : 1) Si l'on considère un électrolyte de valence z - z on peut simplifier l'équation (37)

$$\sigma_o = - A \sqrt{\exp [ze\psi_o/kT] + \exp [-ze\psi_o/kT]-2} \quad (38)$$

on pose

$$A^2 = \frac{DD_o kT}{2\pi} \cdot n_o$$

$$\sigma_o = - 2 A \sinh [ze\psi_o/2kT] \quad (39)$$

En solution aqueuse et dans le système MKS pratique :

$$\sigma_o = - 6,82 \times 10^{-7} \sqrt{T} \sqrt{c_o} \sinh \left[\frac{5800}{T} z \psi_o \right] \text{ coul/cm}^2$$

Le signe - est choisi puisque σ est positif lorsque ψ_o est négatif et inversement ; ψ est le potentiel d'un point quelconque de la couche diffuse.

$$\text{La capacité différentielle } - \frac{d\sigma_o}{d\psi_o} \text{ sera égale à } \frac{zeA_o}{kT} \cosh [ze\psi_o/2kT]$$

$$\text{et la capacité intégrale à } - \frac{\sigma_o}{\psi_o} = \frac{2A}{\psi_o} \sinh \left[\frac{ze\psi_o}{2kT} \right]$$

2) Aux basses valeurs de ψ_o on peut remplacer l'exponentielle par son développement limité et l'on trouve pour $\psi_o < 0,030$ volts

$$\sigma_o = \pm \sqrt{\frac{DD_o kT n_o}{2\pi}} \cdot \frac{ze\psi_o}{kT} \quad (40)$$

$$= \pm \frac{DD_o}{4\pi} \cdot \kappa \cdot \psi \quad (41)$$

avec

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n_o z^2 e^2}{DD_o kT}} \quad (42)$$

La charge est proportionnelle au potentiel, la double couche se comporte comme un condensateur plan dont la distance entre les 2 armatures serait égale à $1/\kappa$.

A 25°C, dans une solution aqueuse de concentration C exprimée en mole/l, la valeur de κ dans le système M.K.S. pratique est :

$$\kappa = 3,28 \times 10^7 z \sqrt{C} \text{ cm}^{-1} \quad (43)$$

L'épaisseur de la double couche d décroît quand la concentration augmente et donc d'après l'équation (40) :

$$\sigma_o = 2,32 \times 10^{-4} z \sqrt{C} \psi_o \text{ coul/cm}^2 \quad (44)$$

$$= 1,45 \times 10^{15} z \sqrt{C} \psi_o \text{ charges/cm}^2 \quad (45)$$

Si nous prenons une solution aqueuse 1 N d'électrolyte indifférent, la formule (44) donne pour valeur de la capacité de la double couche $C = 232 \mu\text{F/cm}^2$, valeur 10 fois supérieure aux valeurs généralement trouvées lorsqu'on étudie la double couche à l'aide de l'électrocapillarité. La théorie de Gouy - Chapman est trop simple, il est impossible de négliger la taille de l'ion et son affinité chimique pour la surface. Nous verrons plus loin à partir de quelle distance de la surface cette théorie peut être appliquée ; dès à présent nous pouvons noter que la capacité de la couche diffuse de la double couche n'a que peu d'influence sur la capacité totale de la double couche. Ce fait est très heureux puisque dans cette zone les postulats de la théorie sont dangereux. Une erreur de celle-ci n'aura que peu d'influence sur les propriétés attendues de la double couche. Cette théorie donne néanmoins la charge d'un plan de potentiel ψ situé à une distance d de la surface. On démontre facilement que si ψ est petit.

$$\psi = \psi_o \exp [-\kappa x] \quad (46)$$

x : distance du plan à l'interface,

ψ_o = potentiel de l'interface.

Dans la couche diffuse le potentiel varie de façon exponentielle en fonction de la distance x de la surface (figure b). Sa valeur est :

$$\psi_o \text{ pour } x = 0 \quad 0 \text{ pour } x = \frac{1}{\kappa}$$

c - LA THEORIE DE LA COUCHE COMPACTE DE LA DOUBLE COUCHE - THEORIE DE STERN (1924) MODIFIEE PAR GRAHAME (1947).

La formule de Gouy - Chapman qui lie la charge de surface au potentiel suppose en fait que la concentration des ions au voisinage de l'interface soit assez faible, la pression osmotique étant telle que reste valable la loi des gaz parfaits, la différence de potentiel est alors inférieure à 0,1 volt. Au-delà de cette limite l'utilisation pratique de cette formule est illusoire, même dans ce domaine les résultats théoriques sont incompatibles avec les mesures. Des valeurs de capacité aussi élevées signifient en fait que les ions s'approchent très près de la surface, à des distances inférieures à 10^{-8} cm, ce qui est impossible puisque cette valeur est inférieure au diamètre des ions. En réalité il est nécessaire d'envisager la théorie suivante :

Si la température était assez basse, l'agitation thermique pourrait être négligée, la théorie d'Helmholtz serait exacte et l'excès d'ions de signe contraire à la surface se trouverait dans un plan situé à une distance d de la surface. Lorsque la température augmente, une partie de ceux-ci se désorbent de l'interface, et conformément à la théorie de la couche diffuse, se répartissent dans la solution. On fait alors les hypothèses suivantes :

1) la charge de surface σ_o est répartie de façon homogène sur la surface.

2) la charge de la solution est répartie :

a) dans un plan parallèle à la surface, situé à une distance r de celle-ci. C'est le plan intérieur d'Helmholtz, lieu géométrique des ions adsorbés chimiquement, soit par liaisons covalentes ou de Van der Waals et désolvatés, de charge σ_s .

b) dans la couche diffuse, dont le plan interne ou plan extérieur d'Helmholtz est le lieu géométrique des ions hydratés au contact de la surface, le potentiel de ce plan est ψ_d , la charge σ_d .

3) au sein de la solution $\sigma = 0$, on peut écrire :

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \quad (47)$$

Cette équation contient à la fois le fait que les mesures directes de la capacité de la double couche sont favorables à la théorie d'Helmholtz et que, d'autre part, les phénomènes électrocinétiques montrent qu'une partie des charges situées dans la solution peut être déplacée. Suivant l'état d'équilibre de l'électrode, on peut alors obtenir deux répartitions possibles (figure c). Il faut maintenant préciser les valeurs de σ_s , ψ_s , σ_d , ψ_d .

Si σ_o représente la charge de la surface, on a :

$$\sigma_o = \frac{D D_o}{4 \pi r} \cdot [\psi_o - \psi_s] \quad (48)$$

Pour calculer la charge σ_s de la deuxième armature du condensateur d'Helmholtz, Stern fait intervenir l'existence d'un processus d'adsorption ionique sur cette face et applique la théorie de Langmuir basée sur la loi de distribution de Boltzman.

Soient n_i le nombre d'ions de type i adsorbés par cm^2 de surface,

$n_{i,o}$ le nombre d'ions de type i par cm^3 de solution,

ξ_i le nombre maximum de sites par cm^2 de surface,

$\xi_{i,o}$ le nombre maximum de sites par cm^3 de solution.

On peut écrire :

$$\frac{\xi_i - n_i}{\xi_i - n_{i,o}} \cdot \exp [-\omega_{is}/kT] = n_i/n_{i,o} \quad (49)$$

ω_{is} représente le travail nécessaire pour amener un ion de type i du sein de la solution à un plan de potentiel ψ_s .

Si la solution est assez diluée pour négliger $n_{i,o}$ devant $\xi_{i,o}$ on a :

$$n_i = \frac{\xi_i}{1 + \frac{\xi_{i,o}}{n_{i,o}} \exp [\omega_{is}/kT]} \quad (50)$$

O. Stern, en première approximation, identifie $\frac{n_{i,o}}{\xi_{i,o}}$ à la fraction molaire C . Comme le travail ω_{is} tient compte, à la fois du travail d'origine électrique et de l'énergie chimique d'adsorption :

$$\omega_{is} = \varphi_{chim} + z e \psi_s \quad (51)$$

φ_{chim} est l'énergie d'origine chimique, d'où, pour les cations monovalents sous polarisation positive

$$n_{i+} = \frac{\xi_i}{1 + \frac{1}{c} \exp [(\varphi_{\text{chim}} + e\psi_s)/kT]} \quad (52)$$

et

$$n_{i-} = \frac{\xi_i}{1 + \frac{1}{c} \exp [(\varphi_{\text{chim}} - e\psi_s)/kT]} \quad (53)$$

avec

$$\sigma_s = ze [n_{i-} - n_{i+}] \quad (54)$$

Remarque importante. - En solution diluée, et lorsque peu d'ions sont adsorbés, pour un degré de recouvrement $\theta \ll 1$, l'unité du dénominateur de l'équation (50) est petit devant $\frac{\xi_{i,0}}{n_{i,0}} \exp \omega_{is}/kT$ on peut écrire cette équation sous la forme :

$$n_i = \frac{\xi_i}{\xi_{i,0}} \cdot n_{i,0} \exp [-\omega_{is}/kT] \quad (55)$$

Si l'on admet que les particules sont contenues dans un cube de 1 cm de côté :

$$\xi_{i,0} = \xi_i \cdot 1/2r$$

r = rayon de l'ion adsorbé

d'où

$$n_i = 2r n_{i,0} \exp [-\omega_{is}/kT] \quad (56)$$

et

$$\sigma_s = 2r ze n_{i,0} \exp [-\omega_{is}/kT] \quad (57)$$

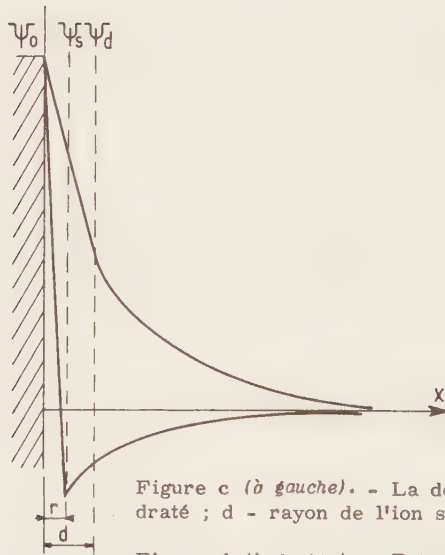


Figure c (à gauche). - La double couche selon Stern (r - rayon de l'ion desolvaté ; d - rayon de l'ion solvaté).

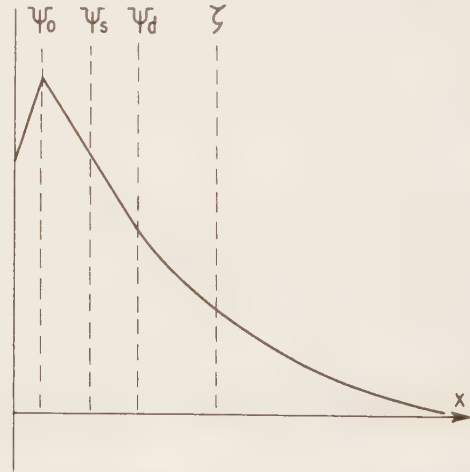


Figure d (à droite). - Potentiel électrocinétique ou potentiel zéta ζ .

En résumé, la double couche a la structure suivante (figure c) :

- 1) l'interface de charge σ_0 et de potentiel ψ_0 .

$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_d \quad (47)$$

$$= \frac{DD_0}{4\pi r} [\psi_0 - \psi_s] \quad (48)$$

- 2) le plan intérieur d'Helmholtz situé à une distance r de l'interface, r rayon de l'ion désolvaté, de charge σ_s et de potentiel ψ_s

$$\sigma_s = ze [n_{i-} - n_{i+}] \quad (54)$$

Lorsque le degré de recouvrement est faible :

$$\sigma_s = 2r ze n_{i,0} \exp [-\omega_{is}/kT] \quad (57)$$

3) de la couche diffuse de Gouy - Chapman, de charge σ_d ; le potentiel de cette couche représente le potentiel d'un plan situé à une distance d de l'interface telle que d soit peu différente de la valeur du rayon de l'ion désolvaté :

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{D D_0 k T}{2 \pi}} \cdot \sum n_{i_0} \left[\exp (-z_i e \psi_d / k T) - 1 \right] \quad (37)$$

O. Stern admet que dans la plupart des cas $\psi_d \approx \psi_s$, compte tenu des hypothèses émises par Grahame D.C. il n'est plus possible de commettre une pareille confusion, pour passer du plan de potentiel ψ_d au plan de potentiel ψ_s , les ions se désolvent. Il faut noter, en outre, qu'en l'absence d'adsorption spécifique, la zone comprise entre le plan extérieur d'Helmholtz et l'interface est vide d'ions.

4 - POTENTIEL ZETA (ζ) DE FREUNDLICH OU POTENTIEL ELECTROCINETIQUE

Si par un processus quelconque on déplace la phase liquide par rapport à la phase solide ou inversement, la couche moléculaire directement au contact de la surface s'y maintiendra fermement. Le potentiel du plan qui sépare la ou les couches fixes par rapport à la couche mobile est appelé potentiel zéta de Freundlich (figure d). C'est ce potentiel que l'on mesure par les méthodes électrocinétiques diverses. En solution diluée on peut assimiler en général ψ_d et ζ . Pour les solutions de force ionique supérieure ou égale à 10^{-2} M/l, $\psi_d > \zeta$.

5 - ENTHALPIE LIBRE DE LA DOUBLE COUCHE

Etant donné que la double couche se forme spontanément lorsque le solide est mis au contact d'une solution d'électrolyte, on peut calculer la variation d'enthalpie libre du système, correspondant à la formation spontanée d'une distribution ionique hétérogène autour de la phase solide. L'expression qui est fournie par la théorie de Gouy - Chapman est :

$$\Delta G = - \frac{8 \pi n_{i_0} k T}{\kappa} \left[\cosh (z_1 e \psi_0 / 2 k T) - 1 \right] \quad (38)$$

B - ETUDE DE L'ELECTRODE REVERSIBLE

1 - GENERALITES

Nous avons vu (page 98) que l'électrode réversible est telle que sa F.E.M. varie lorsque la composition des deux phases ou de l'une des phases qui compose l'interface varie. Dans le cas de I Ag, la charge de surface s'exprime par l'équation :

$$\sigma_0 = e [\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-}] \quad (38)$$

et le potentiel thermodynamique ψ_0 varie, à force ionique constante, en fonction de l'activité des ions qui déterminent le potentiel suivant l'équation (22). Pour I Ag par exemple :

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \text{Log } c_{Ag^+} / c_{Ag^+}^0 = - \frac{RT}{F} \text{Log } c_{I^-} / c_{I^-}^0$$

Cette équation n'est en outre valable que pour les solutions diluées où le potentiel χ ne varie pas. $C_{Ag^+}^0$ et $c_{I^-}^0$ sont les concentrations correspondantes au point de charge nulle où

$$\psi_0 = 0 \quad \text{et} \quad \sigma_0 = 0$$

ce qui entraîne, soit $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{I^-}$, soit $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{I^-} = 0$. Ce point (PCN) est déterminé de façon analytique à l'aide des phénomènes électrocinétiques.

2 - DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE

Il faut avant tout connaître le type d'ions qui déterminent le potentiel, c'est-à-dire les ions qui s'adsorbent sur la surface, créent un déficit ou un excès de charge ou les ions qui, de par leur nature, peuvent modifier

l'état de la surface. Ce sont en général, dans le premier cas, les ions qui composent le cristal et, dans le deuxième cas, des ions de type H^+ ou OH^- qui, suivant leur activité, modulent l'équilibre de dissociation des acides ou bases faibles provenant de l'hydratation de la surface contemporaine de l'immersion dans la phase aqueuse.

Lorsqu'on connaît la nature de ces ions, la détermination du point de charge nulle se fait en utilisant certaines lois de la physicochimie ou les propriétés de la double couche, à l'aide des méthodes suivantes (par exemple pour I Ag).

Méthode I - On mélange des quantités connues d'Ag NO_3 et K I, puis on mesure la quantité d'Ag résiduelle dans la solution, soit p_{Ag} , au point de charge nulle, p_{Ag+} mesuré = p_{Ag+} calculé.

Méthode II - On construit les isothermes d'adsorption des ions déterminant le potentiel en fonction de leur activité dans la solution en présence d'un électrolyte indifférent de manière à conserver la force ionique de la solution constante. A chaque valeur de celle-ci correspond une isotherme d'adsorption. Au point de charge nulle les différentes isothermes sont concourantes puisque la charge de surface σ_0 est nulle.

Il est très souvent intéressant de relier l'isotherme d'adsorption et les courbes de variation du potentiel ϕ_0 de surface. Pour I Ag par exemple cette isotherme est de la forme $\Gamma_I = k \text{ Log } a_{I-} + \text{cte}$. Or :

$$\phi_0 = - \frac{RT}{F} \text{ Log } a_{I-}/a_{I_0}$$

Dans ce cas on peut déduire que la capacité de la double couche est constante puisque le rapport de la charge sur le potentiel est constant. En général cette approximation ne peut être faite ; la fonction représentant l'isotherme d'adsorption est moins simple.

Méthode III - Cette méthode est semblable à la précédente, mais au lieu de déterminer la variation de la charge de surface en fonction de l'activité des ions dans la solution, on mesure la variation du potentiel zéta en fonction de l'activité dans la solution des ions qui déterminent le potentiel. Au point de charge nulle $\phi_0 = 0 = \zeta$, les courbes construites à différentes forces ioniques de la solution sont concourantes. Nous employons cette méthode dans nos essais (voir p. 37) L'électrolyte indifférent utilisé pour maintenir la force ionique constante est KCl, puisque les essais préliminaires ont montré que les ions K^+ et Cl^- ne s'adsorbent ni sur la surface, ni dans la couche de Stern.

3 - CLASSIFICATION DES ELECTROLYTES

En fonction de l'étude des phénomènes électrocinétiques et pour un corps de structure donnée, on peut classer les ions en 3 catégories :

- 1) les ions qui déterminent le potentiel : en général ce sont les ions constituant le réseau cristallin de l'espèce minérale considérée ou des ions de type H^+ et OH^- .
- 2) les électrolytes indifférents : pour une concentration donnée en ions déterminant le potentiel, ces électrolytes, quelle que soit leur concentration, ne modifient pas le signe du potentiel zéta. Ce sont en général les électrolytes formés de gros ions monovalents, tels K^+ , Na^+ , Cl^- (figure g).
- 3) les ions qui s'adsorbent dans la couche de Stern : pour une concentration donnée en ions déterminant le potentiel, ils modifient le signe du potentiel zéta, même à faible concentration (figure h) ce sont en général des ions petits et de valence élevée.

4 - STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE

Selon Grahame (1947) à la surface de particules non métalliques placées dans une solution aqueuse, il existe une double couche dont la structure est très peu différente de celle donnée dans l'appendice I. Certains ions produisent une charge sur la particule, mais ce n'est pas une charge électronique, la particule étant analogue à la surface métallique au point d'électrocapillarité maximum. Au-delà de cette couche d'ions déterminant le potentiel s'étend la couche diffuse dont le potentiel ϕ_d est assimilé par hypothèse au potentiel zéta de Freundlich (figure e) et représente le potentiel du plan interne de la couche diffuse.

Suivant les conditions d'expérimentation la structure de la double couche sera la suivante :

- En l'absence d'adsorption spécifique, la concentration en ions déterminant le potentiel varie. La structure de la double couche est celle donnée par la figure f. Le potentiel thermodynamique ϕ_0 varie en fonction de la concentration en ions déterminant le potentiel.

On peut appliquer à ce système les relations suivantes :

$$\phi_0 = RT/z \cdot \text{Log } c_1/c_{1_0} \quad (22)$$

à force ionique constante

$$\sigma_s = 0$$

$$\sigma_o = -\sigma_d = -2 A \sinh [z e \psi_o / 2 kT]$$

$$\sigma_o = [\psi_o - \psi_d] C_s$$

(37)

C_s : constante, c'est la capacité du condensateur moléculaire.

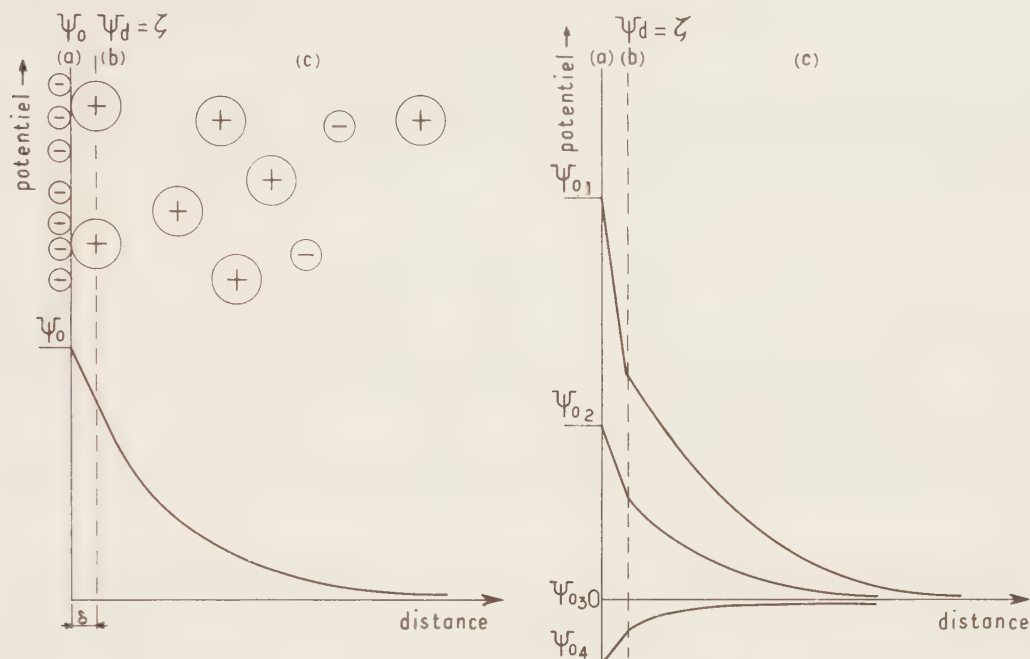


Figure e (à gauche). - La double couche en l'absence d'adsorption spécifique.

Figure f (à droite). - Schéma de la double couche. La concentration en ions déterminant le potentiel varie. a - Interface. b - Plan de Stern. c - Couche diffuse.

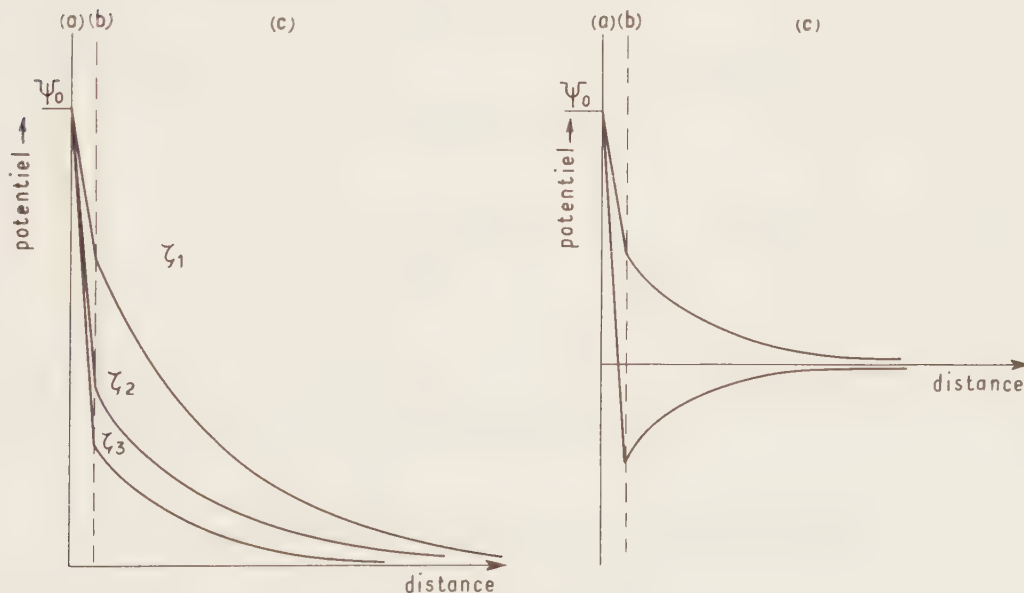


Figure g (à gauche). - Représentation schématique de la double couche : à pH constant, la force ionique de la solution varie.

Figure h (à droite). - Représentation schématique de la double couche en présence d'adsorption spécifique.

- En l'absence d'adsorption spécifique la concentration en ions déterminant le potentiel reste constante, mais la force ionique de la solution, modulée par un électrolyte indifférent (KCl par exemple) varie (figure g). La double couche est d'autant plus comprimée que la concentration est élevée.

Les équations suivantes s'appliquent à ce système :

$$\begin{aligned}\psi_o &= C^{te} \\ \sigma_s &= 0 \\ \sigma_o &= -\sigma_d = [\psi_o - \psi_d] C_s = -2A \sinh [ze\psi_o/2kT]\end{aligned}\quad (37)$$

C_s : constante.

- En présence d'adsorption spécifique d'anions ou de cations la concentration en ions déterminant le potentiel est constante. Le système (figure h) est décrit par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\psi_o &= C^{te} \\ \sigma_s &= \sigma_s + \sigma_d \\ \sigma_s &= \pm \sqrt{\frac{DD_o kT}{2\pi}} \cdot \sum n_{i_o} [\exp [-ze\psi_d/kT] - 1]\end{aligned}\quad (37)$$

5 - MOYENS D'INVESTIGATION DE L'ELECTRODE REVERSIBLE

a - LES TECHNIQUES POTENTIOMETRIQUES

Elles permettent la détermination de σ_o et du point de charge nulle : on peut alors calculer ψ_o .

b - LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Une des conséquences de l'existence d'une double couche électrique à travers un milieu déformable est que l'application d'un gradient de potentiel provoque le mouvement de la phase étrangère par rapport à la phase continue ou inversement de tout mouvement de la phase étrangère par rapport à la phase continue naît un transport d'électricité. Si la phase étrangère consiste en particules solides, etc. dans une phase liquide, celles-ci vont vers l'anode ou la cathode selon le signe de la charge de la couche la plus proche de la phase liquide : c'est le phénomène d'électrophorèse (Overbeck, 1952 ; Audubert *et al.*, 1957 ; Darmon *et al.*, 1960).

Si la phase étrangère consiste en un capillaire, le liquide sera en mouvement par rapport aux parois du tube capillaire : c'est le phénomène d'osmose (Overbeck, 1952). Inversement, si le liquide passe au travers d'une colonne poreuse ou circule à l'intérieur d'un capillaire, on observera aux bornes de la colonne ou du capillaire une différence de potentiel.

C'est la méthode dite du potentiel d'écoulement (Overbeck, 1952). Cette technique est décrite en détails page .

Les techniques électrochimiques permettent la mesure du potentiel zéta de Freundlich et la détermination du point de charge nulle.

L'expérience montre que :

- 1) en solution très diluée $\zeta > \psi_d$
- 2) en solution de force ionique comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} ; $\zeta \approx \psi_d$
- 3) en solution très concentrée $\zeta \ll \psi_d$

Sous ces conditions on peut calculer la charge σ_d de la couche diffuse (éq. 37).

C - ORIGINE DE LA CHARGE DES SURFACES DES PHYLLITES, DES GELS SILICO-ALUMINEUX ET DE LA SILICE AMORPHE

1 - MINERAUX PHYLLITEUX PRESENTANT UN DEFICIT DE CHARGE

Dans ce groupe nous pouvons classer les phyllites du type montmorillonite, beidellite, hectorite et les micas. La charge négative des feuillets et la capacité d'échange sont dues à des substitutions dans la couche octaédrique, soit à des substitutions $Al \rightleftharpoons Si$ dans la couche tétraédrique :

Ainsi la montmorillonite, dont le modèle structural le plus généralement admis est dû à Hoffmann *et al.* (1933) et Hendricks (1942), dérive de la pyrophyllite, par substitution d'un petit nombre d'atomes d'Al de la couche

octaédrique par des atomes Mg. Il en résulte un déficit de charges positives compensé par des cations Na, Ca, H, etc... qui se placent dans les intervalles entre les feuillets.

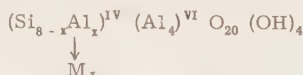
La formule de la pyrophyllite $(\text{Si})_8^{\text{IV}} (\text{Al})_4^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ devient pour la montmorillonite $(\text{Si})_8 (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

$\downarrow$
 M_x

Dans la deuxième formule M indique le cation compensateur placé en dehors du feuillet, x sa valence globale. Les chiffres romains IV et VI indiquent respectivement les positions à coordinance tétraédrique et octaédrique. Les deux formules donnent le contenu de la maille plane orthohexagonale d'un feuillet, les deux périodes de cette maille sont pour la montmorillonite : a = 5,19 Å, b = 8,94 Å.

Ces deux périodes a et b sont très voisines de celles de la pyrophyllite et des micas. Le taux de substitution x varie dans la montmorillonite entre 0,5 et 0,85.

Dans d'autres argiles, telle la beidellite, la charge négative et la capacité d'échange sont dues aux substitutions $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Si}$ dans la couche tétraédrique. Ce type de substitution est le même que dans la muscovite :



Suivant le type de phyllites, les faibles liaisons ioniques entre les feuillets créées par les cations compensateurs sont plus ou moins dissociables par l'eau qui pénètre dans les feuillets en les écartant. La distance d (001), écartement des feuillets, est donc variable suivant le degré d'hydratation du minéral. Ainsi les molécules d'eau pénètrent entre les feuillets de la montmorillonite saturée de sodium du Wyoming et s'y organisent en couches moléculaires planes. R. Grim, W.F. Bradley et G.L. Clark (1933) ont observé une succession d'hydrates à 1, 2, 3, 4 couches moléculaires. Si la montmorillonite est saturée en alcalino-terreux, ce mode d'hydratation simple se complique d'une hydratation des cations. Dans ce cas, l'hydratation du minéral débute par la formation d'hexahydrates de cations $\text{Ca} (\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6$ etc... J. Méring (1946, 1964) a confirmé ce résultat à l'aide des rayons X et a démontré que dans ces hexahydrates les molécules d'eau se plaçaient octaédriquement autour des cations.

Le fait que les intervalles entre les feuillets soient, suivant le type de phyllites, accessibles à l'eau rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions salines mises au contact de l'argile. Cet effet est d'autant plus marqué que les cations échangeables ont une valence plus élevée. En effet, les déficits de charge sont pour la plupart du temps monovalents. Il faut donc pour compenser la charge d'un cation polyvalent qu'une certaine surface du minéral intervienne. Par contre la charge de cations est très concentrée et exerce sur les molécules d'eau une polarisation intense. Le décollement s'en trouve facilité comme l'a montré J. Méring.

Pour la montmorillonite les cations compensateurs s'identifient aux cations échangeables et le taux de substitution x détermine sa capacité d'échange (expr. en m Eq./gr).

Le tableau A (Glaeser, 1954) donne la capacité d'échange des phyllites en fonction de la charge x exprimée en nombre d'électrovalence par maille unitaire d'un feuillet individuel.

x		CATIONS	CAPACITE
ELECTROVALENCE		COMPENSATEURS	D'ECHANGE
PAR MAILLE		m. E/gr	m. E/gr
2	Micas macro-cristallins	2,7 à 3,2	0
1,6 à 2,0	Micas en particules très fines	2,2 à 2,7	0,06 à 0,09
1,2 à 1,7	Argiles micacées (illites, séricites, glauconie)	1,8 à 2,4	0,10 à 0,35
1,0 à 1,5	Mixtes mica - vermiculite (hydrobiotite)	1,4 à 2,1	0,40 à 1,0
0,84 à 1,25	Vermiculite	1,2 à 1,8	1,2 à 1,8
0,9 à 1,2	Mixtes mica - montmorillonite (bravaisite)	1,3 à 1,7	0,2 à 0,5
0,45 à 0,85	Montmorillonite	0,65 à 1,2	0,65 à 1,2
0	Pyrophyllite, talc	0	0

Tableau A. - Phyllites : charge de surface et capacité d'échange.

La troisième colonne de ce tableau donne la même charge x exprimée en milli-équivalents par gramme de minéral, la dernière colonne contient la capacité d'échange également en m. E/gr. Etant donné la grande variété des espèces, les chiffres indiqués dans ce tableau ne sont qu'approximatifs. On remarque néanmoins que le passage des micas macrocristallins aux micas argileux s'accompagne d'une décroissance de la charge x. Lorsque x

descend au-dessous de 1,2 les forces ioniques entre les feuillets deviennent assez faibles pour que l'eau puisse les écarter et pénétrer dans les intervalles. Les deux dernières colonnes montrent qu'à l'exception de la vermiculite et de la montmorillonite, la capacité d'échange est toujours inférieure à la charge des cations compensateurs. Elles ne font intervenir dans les argiles micacées que les cations fixés à la surface des cristallites, alors que dans les montmorillonites et les vermiculites la totalité des cations compensateurs participe au phénomène d'échange.

- LOCALISATION DES CATIONS ECHANGEABLES

Les dimensions des particules d'argiles en solution ne sont pas considérables : le diamètre des particules de montmorillonite est d'environ 300 Å et leur épaisseur 100 Å, ce qui représente une dizaine de feuillets environ. La totalité des cations échangeables ne se situe pas uniquement entre les intervalles des feuillets. Ainsi les cations localisés à la surface des particules représentent une part non négligeable de la capacité d'échange, environ 20 %. Ces cations superficiels sont probablement responsables des propriétés des suspensions, de leur pH, de leur stabilité. Ces cations superficiels se divisent en deux fractions :

- la portion de la capacité d'échange localisée sur les faces 001 des particules est certainement de même nature que celle localisée entre les feuillets. Ceux qui correspondent à cette fraction peuvent toutefois se comporter différemment puisqu'ils peuplent une surface libre au lieu d'être insérés entre deux feuillets adjacents.
- la deuxième fraction de la capacité d'échange superficielle est localisée à la périphérie des feuillets et n'est pas liée aux charges créées par substitution. On l'attribue généralement à la saturation des valences brisées du périmètre des feuillets. Les cations de cette espèce jouent un rôle important dans les phénomènes de rigidité des gels ou de floculation (Mering *et al.*, 1951).

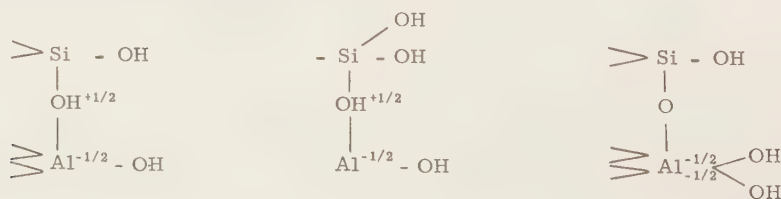
A ces deux groupes de cations échangeables correspondent deux localisations de la sorption des molécules d'eau, l'une fixée sur la surface, l'autre absorbée comme nous le verrons plus loin.

2 - MINERAUX PHYLLITEUX NE PRESENTANT PAS DE DEFICIT DE CHARGE

Le représentant type de ce groupe est la kaolinite dont la structure est la suivante : le feuillet est dissymétrique, la formule structurale $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. Elle peut être conçue comme formée de la trame silicatée (Si_4O_{10}) avec deux groupes OH donnant un empilement plan compact avec les oxygènes de la trame et d'un groupe $\text{Al}_4(\text{OH})_6$ du type hydrargillite. La kaolinite est dioctaédrique.

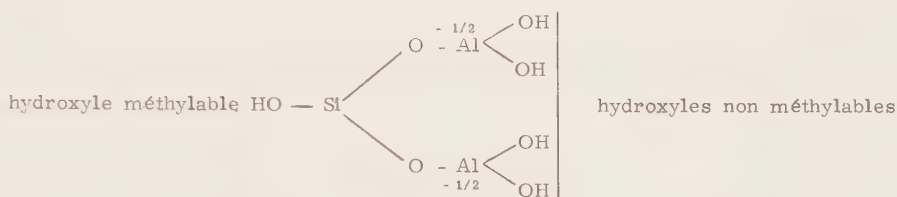
Si l'on étudie la distribution des charges à l'extrémité d'un cristal on constate que celles-ci peuvent être attribuées au déséquilibre produit par la constitution même du cristal. Les cations situés au centre des octaèdres n'échangent en fait que des demi-valences avec les oxygènes qui les entourent. Deux cas peuvent alors se produire suivant le pH et la façon dont le minéral a été brisé : ou bien la face présente des oxygènes et il y a localement un excès de charges négatives, ou la face présente un cation et on a un excès de charges positives. En présence d'eau des OH^- viennent se fixer sur la face positive et les ions hydrogène sur la face présentant un excès de charges négatives. La bordure est donc recouverte par des OH puisqu'il faut, en définitive, que la coordination des cations constituant l'argile soit satisfaite. Cette labilité vient du fait qu'ils doivent partager leur propre charge entre deux ions oxygène qui n'ont eux-mêmes que les demi-valences à satisfaire. Si, au contraire l'eau renferme des électrolytes, les OH^- auront tendance à passer en solution et seront remplacés par des anions à condition que ceux-ci forment avec les cations du minéral des sels peu solubles (Wey, 1955). Ce type de fixation n'est valable que dans certaines gammes de pH et il est nécessaire pour comprendre la fixation aux pH plus élevés de faire appel à d'autres propriétés. Il semble alors que les cations polyvalents puissent jouer le rôle de pont entre la surface de l'argile et de l'anion, échangeant une valence avec le minéral et une autre avec l'anion (Chaussidon, 1961).

Au niveau de la couche tétraédrique on peut admettre l'existence de phénomènes similaires, les liaisons Si-O-Si, lorsqu'elles sont brisées, donnent en présence de molécules d'eau, 2 Si OH. Cet hydrogène est lié plus énergiquement et présente une faible activité ($\text{pK} = 9,8$), sauf aux fortes alcalinités. Ce n'est donc qu'à partir d'un certain pH ($\text{pH} > 6,5$) que l'activité des ions H^+ devient notable et que des échanges sensibles peuvent se manifester. Ces hypothèses ne sont pas pleinement satisfaisantes. Fripiat (1957) montre que la densité de charge par rapport à la surface est particulièrement élevée dans le cas de la kaolinite. Il s'ensuit que le pourtour, dont la structure fait apparaître des groupes du type :

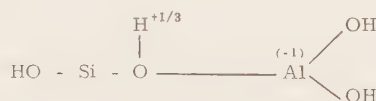


ne permet pas de calculer une charge suffisante et l'auteur estime que la surface entière de ces minéraux est probablement formée d'une couche d'Al tétraédrique provoquant un déficit de charge responsable de la capacité d'échange. Il n'est pas nécessaire que les ions soient engagés dans une structure ordonnée pour exercer leur action par déficit de charge. La formation de permutites à la surface des cristallites de kaolinite serait responsable de la capacité d'échange (Fripiat, 1957 ; Gastuche, 1957). Ces permutites naissent lorsque précipitent sous certaines conditions SiO_2 et Al_2O_3 . L'aluminium peut alors prendre la coordinance 4 et les tétraèdres AlO_4 formés présentent un déficit de charge, compensé par la fixation d'un cation plus ou moins mobile. Cette hypothèse est vérifiée par le fait que certains gels mixtes d'alumine et de silice manifestent une capacité d'échange cationique proportionnelle à la teneur en aluminium. Pour les composés à surface très élevée, ceci s'explique alors aisément en admettant que tous les atomes d'Al se trouvent en surface et que chaque atome d'aluminium porte une charge entière ou fractionnaire. Sur l'origine de cette charge on peut considérer comme le fait M.W. Tamele (1950) que l'aluminium est dans un état de coordinance 4, la silice à laquelle il est lié lui imposant cette configuration. On peut alors le traiter comme un acide de Lewis - accepteur d'électrons - qui adsorbe une molécule d'eau dont un proton est échangeable.

Dans le cas d'un gel silico-alumineux, d'après J.J. Fripiat (1957) le type de chaînon actif de surface serait :



alors que pour la kaolinite le chaînon actif serait du type :



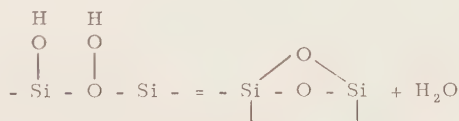
la charge positive n'étant pas définie. Ces chaînons seraient reliés entre eux par des groupes siloxanes de telle manière qu'à chaque groupe silanol corresponde une charge négative entière. On rend compte de cette manière du fait expérimental qui montre que le nombre de groupes OH acidoïdes (liés à Si) est égal à la capacité d'échange cationique à pH 7 et de l'augmentation de la capacité d'échange de bases à mesure que le pH auquel s'opère la saturation en cations s'élève : on dissocie en effet le proton du groupe silanol.

En résumé, il existe sur la surface des aluminosilicates des fonctions à caractère acide nettement différent. En suivant une gradation du plus acide vers la moins acide nous trouvons les sites $\text{Al}^{(-)}$, SiOH , ensuite les OH liés à l'aluminium en enfin du côté basique, les groupements $\text{Si} - \text{O}^{(+H)} - \text{Al}$.

3 - ADSORPTION DE L'EAU

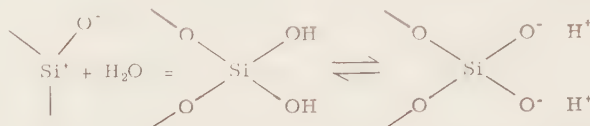
a - FORMATION DES GROUPES HYDROXYLES

A partir des études récentes il semble maintenant certain que la surface de la silice amorphe, du quartz et de certains oxydes, est recouverte par une monocouche de groupes hydroxyles appelée "eau liée" que l'on ne peut ôter qu'en chauffant les échantillons au-delà de 500°. Le mécanisme de la déshydratation d'un gel de silice est le suivant :



Selon P.C. Carman (1940) et R.K. Iler (1955) l'hydratation de la surface, c'est-à-dire la formation de la monocouche hydroxylique résulte de la fixation d'un groupe hydroxyle par atome de Si, les trois autres valences de cet atome étant saturées par des atomes d'oxygène, et d'un ion hydrogène par oxygène de surface. Les atomes de surface sont en déséquilibre ; dans un gel de silice par exemple les ions silicium sont au centre de tétraèdres d'oxygène sur la surface, les tétraèdres sont incomplets, l'oxygène lié à un seul silicium portera une charge négative et un silicium ayant perdu un oxygène une charge positive. Les molécules d'eau s'adsorbent de telle

façon que sur les sites positifs se fixeront les OH⁺. L'oxygène sera alors lié au silicium par une liaison identique à celle des Si - O de la masse, il ne se distinguera plus de ceux existant avant l'adsorption des molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène sont fixés par les oxygènes de manière à préserver l'électroneutralité de l'ensemble. La liaison H - O des groupes hydroxyles est néanmoins plus faible que la liaison Si - O. Suivant les conditions de pH, ces hydroxyles peuvent se dissocier avec apparition d'une charge négative. La surface a donc un caractère faiblement acide dû à la présence des groupes silanols $\equiv \text{Si} - \text{OH}$. On peut schématiquement représenter le mécanisme de la réaction électrochimique réversible à l'interface gel de silice - solution aqueuse par exemple :

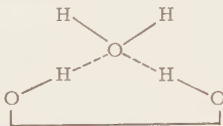


L'encombrement sur la surface d'un groupe hydroxyle est d'environ $12,5 \text{ \AA}^2$ ce qui correspond à une densité de 8×10^{14} groupes par cm^2 .

b - L'EAU RESIDUELLE

Le traitement thermique et l'évacuation sous vide provoque, sur un corps pulvérulent de grande surface, le déplacement successif de l'eau physiquement adsorbée et de molécules retenues par des forces plus énergiques que celles de Van der Waals. Les molécules appartenant à cette catégorie sont désignées sous la dénomination d'eau résiduelle.

Les sites d'adsorption de l'eau résiduelle appartiennent à des types divers. Sur une surface chargée, telle celle d'une argile ou d'une silicoalumène synthétique, les cations échangeables, du fait de leur hydratation, jouent ce rôle ; sur une surface faiblement chargée comme celle du verre il est hautement probable que les sites d'adsorption sont constitués par des hydroxyles pontés du type :



Une étude récente de l'échange isotopique OH - OD sur un silicagel (Fripiat *et al.*, 1962) confirme cette idée émise auparavant par S.P. Zhadanov (1949) et A.W. Siderov (1960).

Ces molécules d'eau résiduelle se trouvent dans un état intermédiaire entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique ; elles peuvent subsister sur une argile jusqu'àux températures voisines de 400° et sont caractérisées par un degré d'ionisation beaucoup plus élevé que l'eau pure. Les protons provenant de la dissociation de l'eau résiduelle sont à l'origine de propriétés superficielles remarquables : à la température ambiante ils ont une mobilité restreinte essentiellement à la phase superficielle. Ils contribuent néanmoins à la conductivité électrique superficielle (Calvet *et al.*, 1964) et sont susceptibles de transformer NH_3 en NH_4^+ (Mortland *et al.*, 1963) la molécule de monoalkylamine en cations monoalkylammonium. Les molécules sont alors fortement adsorbées et si l'on chauffe l'échantillon obtenu on observe la décomposition de l'ion alkylammonium suivant la réaction :



bien avant la température de décomposition normale de la molécule d'alkylamine. Récemment Fripiat *et al.* (1964) ont montré par fixation du triphénylcarbinol sur de la montmorillonite que les sites acides sont du type de Bronsted. La molécule réagit avec les ions hydrogène provenant de la décomposition de l'eau résiduelle suivant la réaction :



ion triphénylcarbonium

L'état hautement ionisé de l'eau résiduelle est confirmé par les travaux de Pickett et Lemcoe (1959), Ducros et Dupont (1962), Dupont (1965) sur la résonance magnétique nucléaire des systèmes eau-montmorillonite. Ducros (1964) a proposé de considérer l'ionisation anormale de l'eau résiduelle comme une conséquence de la valeur anormale de la constante diélectrique du milieu au voisinage de l'interface (Lajzerowicz *et al.*, 1963). Ceci n'est que l'interprétation possible des résultats expérimentaux qui a l'avantage de proposer d'utiliser, pour la compréhension de l'état de l'eau adsorbée, des concepts élaborés à propos de l'état cristallin ferroélectrique et des transitions de phase (au voisinage du point de Curie la constante diélectrique est élevée par suite du déplacement facile des charges sous l'influence du champ électrique et le nombre de charges libres est anormalement grand). Pour l'eau adsorbée au voisinage de la surface, l'orientation moyenne des molécules correspondrait à une sorte d'état ferroélectrique, au sein du liquide l'eau est une phase paraélectrique ; entre les deux existe alors une zone de transition de phase. On considère alors que dans la phase adsorbée cette zone possède une constante diélectrique élevée et, par suite, une densité d'ions H^+ , H_3O^+ , OH^- et O^{--} anormalement élevée. L'ionisation passe par un maximum à une distance δ de la surface et autour de cette distance δ s'étend une zone très

ionisée de largeur e . Ce raisonnement qualitatif est analogue à celui des théories faisant intervenir une couche diffuse du type Gouy - Chapman ou du type Stern. La différence réside seulement dans le mode d'établissement de la couche diffuse. Selon l'hypothèse de P. Ducros les ions qui interviennent ne sont pas seulement les ions échangeables, mais essentiellement les ions provenant de la dissociation de l'eau. Leur répartition à partir de la surface ne résulte plus alors d'un simple équilibre électrostatique en milieu de constante diélectrique uniforme, mais provient surtout de la variation spatiale de la constante diélectrique.

c - L'EAU ADSORBÉE PHYSIQUEMENT

Autour des îlots primaires constitués par les molécules d'eau résiduelles, les molécules d'eau adsorbées physiquement forment un film de plus en plus cohérent à mesure que la pression relative augmente.

IX - BIBLIOGRAPHIE DES APPENDICES

- AUDUBERT R., DE MENDE S. (1957). - Les principes de l'électrophorèse. *P.U.F.*, Paris, 201 pages.
- BARCLAY I.M., BUTLER J.A.V. (1940). - Some observations on the double layer capacity at mercury electrode. *Trans. Faraday Soc.*, 36, pp. 128-133.
- CALVET R., FRIPIAT J. et al. (1964). - Protons de constitution - protons libres et eau adsorbée. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XIV, pp. 49-98.
- CARMAN P.C. (1940). - Constitution of colloidal silica. *Trans. Faraday Soc.*, 36, n° 231, pp. 964-973.
- CHAPMAN D. (1913). - A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*, 25, pp. 475-481.
- CHAUSSIDON J. (1961). - Etude de l'environnement ionique et des propriétés électrochimiques de surface des particules d'argiles en suspension. Thèse Dr. Etat, Paris, 120 pages.
- CRAXFORD S.R. (1940). - On the electrochemistry of simple interphases with special reference to that between mercury and solutions of electrolytes. *Trans. Faraday Soc.* 36, pp. 85-101.
- DARMOIS E., DARMOIS G. (1960). - Electrochimie théorique. *Masson*, Paris, pp. 162-181.
- DEBYE P., HÜCKEL E. (1923). - Zur Theorie der Elektrolyten. *Phys. Zeits.*, 24, pp. 185-206.
- DUCROS P. (1964). - Mobilité des ions hydrogène et propriétés mécaniques des argiles. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XIV, pp. 143-145.
- DUCROS P., DUPONT M. (1962). - Etude par résonnance magnétique nucléaire des protons dans les argiles. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 254, pp. 1409-1410.
- DUPONT M. (1965). - Etude de l'eau contenue dans les argiles par résonnance magnétique nucléaire. Thèse Doctorat d'Etat, Grenoble, 105 pages.
- FRIPIAT J.J. (1957). - Propriétés de surface des aluminosilicates. *Bull. Gr. des Argiles*, IX, pp. 23-47.
- FRIPIAT J.J., GASTUCHE M.C., BRICHARD R. (1962). - Surface heterogeneity in silica-gel from kinetics of isotopic exchange OH-OD. *J. Phys. Chem.*, 66, pp. 805-812.
- FRIPIAT J.J., HELSEN J., WIELVOYE L. (1964). - Formation de radicaux libres sur la surface des montmorillonites. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XV, pp. 3-15.
- FRUMKIN A.N. (1940) - The study of the double layer at the metal solution interfaces by electrokinetic and electrochemical methods. *Trans. Faraday Soc.*, 36, pp. 117-127.
- FRUMKIN A.N. (1966). - Couche double et adsorption de substances organiques. *J. Chim. phys.*, 63, 6, pp. 785-803.
- GASTUCHE M.C. (1957). - L'aluminium libre en surface de la kaolinite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, IX, pp. 49-59.
- GLAESER R. (1954). - Complexe organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse Doctorat d'Etat, Paris, Imp. Nat., 68 pages.
- GOUY G. (1917). - Sur la fonction électrocapillaire. *Ann. Phys.*, série 9, 7, pp. 129-184.
- GRAHAME D.C. (1947). - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.*, 41, pp. 441-501.
- GRIM R., BRADLEY W.F., CLARK G.L. (1933). - A study of the behaviour of montmorillonite upon wetting. *Z. Kristallogr.*, 97, pp. 216-222.
- HELMHOLTZ H. (1879). - Studien über electrische Grenzsichten. *Ann. Phys. Chem.*, 7, pp. 337-382.
- HENDRICKS S.B. (1942). - Lattice structure of clays minerals and some properties of clays. *J. Geol.*, 50, pp. 276-290.
- HOFFMANN U., ENDELL K., WILM D. (1933). - Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Z. Kristallogr.*, 86, pp. 340-348.
- KRUYT H.R. (1952). - Colloid Science. Tome I. chap. IV, pp. 159-166. Elsevier Publishing Co, N.Y.
- KRUYT H.R., OVERBEEK J. Th. (1940). - Theoretical treatment of the double layer and its implications. *Trans. Faraday Soc.*, 36, pp. 110-116.

- LAJZEROWICZ J., DUCROS P., DEVILLE-CAVELLIN J. (1963). - Comportement diélectrique de l'eau adsorbée sur la fluorine de lithium. *Phys. Lett.*, 3, pp. 248-250.
- MERING J. (1946). - On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, 42 B, pp. 205-219.
- MERING J., MATHIEU-SICAUD A., PERRIN-BONNET T. (1951). - Observation au microscope électronique de montmorillonites saturées par différents cations. *Mém. Serv. Chim. Etat*, Fasc. n° 2, t. XXXVI, pp. 181-186.
- MERING J. (1964). - Gonflement - dispersion et hydratation des argiles. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XIV, pp. 115-123.
- MORTLAND M.M., FRIPIAT J.J. et al. (1963). - Interaction between NH_4 and the expanding lattice of vermiculite and montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, 67, pp. 248-258.
- OVERBECK J. Th. G. (1952). - Colloid Science. Tome I, chap. V, 4, p. 204. Krut H.R., Elsevier Publishing Co.
- PICKETT A.G., LEMCOE M.M. (1959). - An investigation of shear strength of clay water system by radio frequency spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 64, pp. 1579-1586.
- SIDEROV A.N. (1960). - Etude spectrale de l'adsorption de l'eau sur le verre poreux en fonction du degré d'hydratation de sa surface. *Optica i spektroskopija*, S.S.S.R., 8, pp. 806-810.
- STERN O. (1924). - Zur theorie der elektrolytischen doppelchicht. *Z. Elektrochem.*, 30, pp. 508-516.
- TAMELE M.W. (1950). - Chemistry of the surface and the activity of alumina - silica cracking catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, n° 8. Heterogenous catalysis, pp. 270-279.
- VERWEY E.J.W. (1935). - The electrical double layer and the stability of lyophobic colloids. *Chem. Rev.*, 16, pp. 363-415.
- VERWEY E.J.W. (1942). - The electrical potential drop of the free surface of water and other phase boundary potentials. *Rec. Trav. Chem.*, 61, pp. 564-576.
- VERWEY E.J.W. (1946). - Lattice structure of the free surface of alkali halide crystals. *Rec. Trav. Chem.*, 65, pp. 521-528.
- WEY R. (1955). - Sur l'adsorption en milieu acide d'ions PO_4H_2^- par la montmorillonite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, VI, pp. 31-34.
- ZHADANOV S.P. (1949). - Les phénomènes d'hystérésis irréversibles des isothermes dans l'adsorption de l'eau sur le verre poreux et les silicagels. *Doklady Akad. Nauk*, S.S.S.R., 68, pp. 99-102.
-

TABLE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

	Pages
Figure 1 - Schéma de l'appareillage pour la mesure du potentiel d'écoulement.....	28
Figure 2 - Courbe de variation du facteur C en fonction de la température.....	29
Figure 3 - Appareillage de mesure du potentiel électrocinétique par la méthode du potentiel d'écoulement..	31
Figure 4 - Appareillage de mesure du paramètre récupération à l'aide du tube Hallimond modifié.....	31
Figure 5 - Schéma de l'appareillage de microflottation : le tube Hallimond modifié.....	32
Figure 6 - Courbes d'étalonnage.....	35
Figure 7 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du quartz en fonction du pH.....	38
Figure 8 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel zéta des feldspaths en fonction du pH.....	38
Figure 9 - Détermination du point de charge nulle. Variation électrocinétique de la muscovite en fonction du pH.....	40
Figure 10 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique de la biotite en fonction du pH.....	40
Figure 11 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du pyroxène en fonction du pH.....	41
Figure 12 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du béryl en fonction du pH.....	42
Figure 13 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du grenat en fonction du pH.....	44
Figure 14 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du zircon en fonction du pH.....	45
Figure 15 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du disthène en fonction du pH.....	46
Figure 16 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique du quartz en fonction du pH, après lavage acide de la surface.....	47
Figure 17 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel zéta des feldspaths en fonction du pH après lavage acide.....	47
Figure 18 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide de la muscovite.....	48
Figure 19 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide de la biotite.....	48
Figure 20 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide du pyroxène.....	49
Figure 21 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH après lavage acide du béryl.....	49
Figure 22 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du grenat.....	50
Figure 23 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du zircon.....	51
Figure 24 - Détermination du point de charge nulle. Variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, après lavage acide du disthène.....	51
Figure 25 - Charge de surface et floculation : recherche du maximum de degré de floculation.....	52
Figure 26 - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du grenat en fonction du pH.....	62

	Pages
Figure 27 - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du zircon en fonction du pH.....	62
Figure 28 - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du disthène en fonction du pH....	64
Figure 29 - Charge de surface et flottation : courbes de récupération du béryl en fonction du pH.....	64
Figure 30 - Charge de surface et flottation : courbes de récupération de l'augite en fonction du pH.....	65
Figure 31 - Courbes de variation du potentiel électrocinétique et de la récupération en fonction de la concentration en ions (eq. g/l). Expérimentation à pH constant. Collecteur : chlorure d'alkyldodécylamine.....	67
Figure 32 - Cinétique de l'adsorption : concentration initiale : 5×10^{-5} N.....	70
Figure 33 - Cinétique de l'adsorption : concentration initiale : 15×10^{-5} N.....	70
Figure 34 - Isotherme d'adsorption de l'ion tétradécylammonium sur la biotite.....	72
Figure 35 - Isotherme d'adsorption des chlorures d'alkylamine sur la biotite (abscisses logarithmiques).	72
Figure 36 - Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamine. En abscisse figure la sous-saturation par rapport à la concentration micellaire critique de chaque substance.....	73
Figure 37 - Courbes de récupération de la biotite en fonction de la concentration d'équilibre des ions alkylammonium.....	73
Figure 38 - Isotherme de Frumkin Fowler.....	77
Figure 39 - Modèle d'une micelle de chlorure d'alkylamine. Les ions A et B se trouvent dans la position du pas répétable.....	78
Figure 40 - Modèle de deux couches d'ions alkylammonium condensées sur la surface de la biotite.....	79
Figure 41 - Isotherme de Frumkin Fowler. Isotherme du chlorure d'alkyldodécylamine construite avec la valeur moyenne de l'énergie latérale : 1,15 kT par groupe CH_2	83
Figure 42 - Courbes de distribution des centres actifs.....	83
Figure a - La double couche selon Helmholtz.....	101
Figure b - La double couche selon Gouy et Chapman.....	101
Figure c - La double couche selon Stern.....	104
Figure d - Potentiel électrocinétique ou potentiel zéta : ζ	104
Figure e - La double couche en l'absence d'adsorption spécifique.....	107
Figure f - Schéma de la double couche. La concentration en ions déterminant le potentiel varie.....	107
Figure g - Représentation schématique de la double couche : à pH constant, la force ionique de la solution varie.....	107
Figure h - Représentation schématique de la double couche en présence d'adsorption spécifique.....	107
Tableau 1 - Mode de traitement utilisé pour le lavage acide des surfaces.....	23
Tableau 2A - Analyse chimique : éléments majeurs.....	24
Tableau 2B - Analyse chimique : éléments mineurs (teneur ppm). (Spectrographie - Absorption atomique),.	25
Tableau 3 - Analyse chimique après lavage à l'acide chlorhydrique : éléments majeurs.....	25
Tableau 4 -	39
Tableau 5 -	41
Tableau 6 -	43
Tableau 7 -	44
Tableau 8 - Tableau récapitulatif.....	53
Tableau 9 - Point de charge nulle et structure des silicates.....	55
Tableau 10 - Lessivage sélectif de l'alumine par lavage acide de la surface du disthène.....	57
Tableau 11 - Variation de Γ_K^+ en fonction du pH.....	59
Tableau 12 - Evolution du facteur C_1 suivant le type de minéral. Influence du traitement acide des surfaces.....	61
Tableau 13 - Influence du pH sur la récupération des nésosilicates et nésosubsilicates.....	63
Tableau 14 - Potentiel zéta et récupération. Influence de la nature de l'ion adsorbé.....	66

	Pages
Tableau 15 - Valeur de la récupération au point de charge nulle.....	68
Tableau 16 - Degré de recouvrement et récupération.....	75
Tableau 17 - Energie latérale : valeurs par groupe de CH ₂	81
Tableau 18 - Calcul des soussaturations pour $\theta = 1/2$ et $\theta = 2$	82
Tableau A - Phyllites : charge de surface et capacité d'échange	109

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"CONSTRUCTION D'UN ADSORBOMETRE POUR LA MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE
ET LA DETERMINATION DU SPECTRE DE POROSITE".

Vu, Approuvé et Permis d'imprimer
Nancy, le 13 novembre 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications scientifiques et littéraires

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14-23/14-24

Dépot légal : n° 3 8 9 - 1968

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

